

ZUR KENNTNIS
DES
m-NITROSOBENZALDEHYDS.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät
der
UNIVERSITÄT BASEL
von
Harold Wharton, B. Sc.
aus Manchester, England.

ZÜRICH
Druck von F. Lohbauer, Rämistrasse 12
1905.

Dedicated to my dear parents.

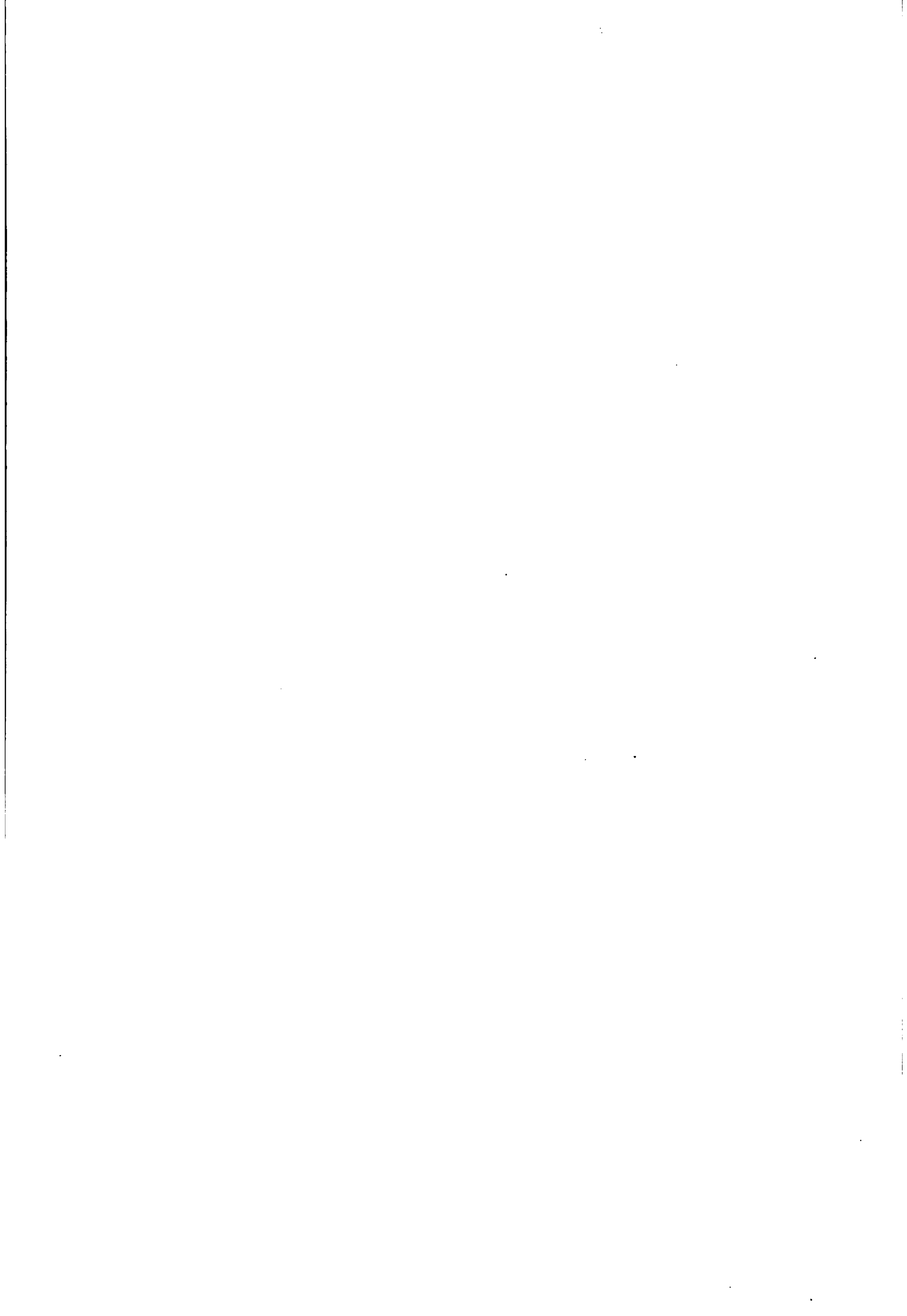
Die vorliegende Arbeit wurde von Ostern 1903 bis Weihnachten 1904 im analytisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. E. Bamberger,

auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen und bleibenden Dank aus, für den steten und wertvollen Beistand, den er mir im Verlaufe meiner Arbeit zuteil werden liess.





Theoretischer Teil.

Während in den Nitrosaminen schon längst eine bedeutende Gruppe von Verbindungen bekannt war, die das Nitrosoradikal an Stickstoff gebunden enthielten, ist das Studium der sogenannten «wahren» Nitrosokörper, d. h. von solchen Verbindungen, bei welchen die NO-Gruppe direkt an Kohlenstoff angelagert ist, bis vor einigen Jahren auf wenige Körper beschränkt geblieben.

Die Isonitrosoverbindungen der Fettreihe sind zwar seit langem bekannt; wie wir aber später sehen werden, gehören sie nicht zu dieser Klasse.

Verbindungen, die die NO-Gruppe direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten, finden sich in der aliphatischen Reihe als sogenannte Pseudonitrole, welche von V. Meyer[1]) im Jahre 1875 zuerst dargestellt wurden, und in welchen er zunächst die Gruppierung $= C \begin{smallmatrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NO \end{smallmatrix}$ annahm. Er erhielt sie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäre Nitroalkyle, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C.H.NO_2 + NO.OH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NO \end{matrix} + H_2O$$

Später stellte sie Scholl dar[2]) durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Ketoxime, z. B.:

$$4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = N.OH + 3 N_2O_4 = 4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NO \end{matrix} + 2 H_2O + 2 NO$$

---

1) Annalen 75. 120.

2) B. 21. 506.

Von dieser Bildungsweise beeinflusst, glaubte Meyer[1]) sie jetzt als Salpetersäureester der Ketoxime betrachten zu müssen und in ihnen demgemäss die Gruppierung $= C = N\text{-}O\text{-}NO_2$ anzunehmen. Ihre Bildung aus sekundären Nitroalkylen mittelst salpetriger Säure wäre dann durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHN \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} > + HNO_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - N \begin{matrix} \diagup O.NO_2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > HC - N \begin{matrix} \diagup O.NO_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C \cdot O - NO_2 + H_2O$$

Die Entstehung von Isophenylnitromethan, resp. Phenylnitromethan aus Benzaldoxim durch Oxydation mit dem Caro'schen Reagens veranlasste Bamberger[2]), zu der alten Meyer'schen Formel zurückzukehren und die Bildung der Pseudonitrole aus Ketoximen und Stickstoffperoxyd in der folgenden Weise aufzufassen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C : N.\,OH + N_2O_4 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C : N.\,OOH + N_2O_3$$

$$2 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C : NO.OH + N_2O_3 = 2 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NO \end{matrix} + H_2O$$

Demnach wären beide oben erwähnte Synthesen identisch und nur durch die Methode unterschieden, durch welche die mittelst salpetriger Säure zu nitrosierende Isonitroverbindung hergestellt wird; V. Meyer erzeugt sie durch Isomerisation des «echten» Nitroparaffins mittelst Alkalien,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH.\,NO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C : NOOH.$$

Scholl dagegen durch Oxydation des entsprechenden Ketoxims mittelst Stickstoffperoxyd.

Dass die Nitronsäuren die primären Oxydationsprodukte der Ketoxime sind, gelang es Bamberger und Seligmann[3]) nachzu-

---

1) B. 21. 1294.
2) B. 33. 1783.
3) B. 35. 3885.

weisen, indem sie Acetophenonoxym einige Sekunden der Wirkung einer siedenden Sulfomonopersäurelösung aussetzten, wobei sich zunächst die sehr unbeständige Nitronsäure bildete, welche bei etwas längerer Versuchsdauer vollständig verschwand, um durch den isomeren Nitrokörper ersetzt zu werden.

Es scheint also, dass die Pseudonitrole der Klasse der wahren Nitrosokörper doch angehören, welche Behauptung auch durch die Ähnlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften mit denjenigen der wahren Nitrosokörper der aromatischen Reihe bestätigt wird.

Die in der älteren Litteratur als Nitrosoverbindungen bezeichneten Körper, wie z. B. Nitroso-Carbitursäure, Nirosoacetessigester, und viele andere, wurden später als Isonitrosoverbindungen mit der Gruppierung = C = N — OH erkannt, und gehören demgemäss den wahren Nitrosokörpern nicht an.

Wenden wir uns der Benzolreihe zu, so stossen wir auf eine ganze Anzahl sog. Nitrosoverbindungen, die meist seit der Mitte der siebziger Jahre durch die grundlegenden Arbeiten von Baeyer, Caro, etc. bekannt wurden. Hierhin gehören die Nitrosophenole und Naphtole, sowie die Nitrosoverbindungen der Amine.

Diese Körper wurden früher, ebenso wie die Isonitrosoverbindungen der Fettreihe, für wahre Nitrosokörper allgemein angesehen; doch ist man jetzt, gestützt auf die Arbeiten von Fischer und Hepp[1]) und Goldschmidt[2]), mehr geneigt, diese Verbindungen als Chinonabkömmlinge zu betrachten und dementsprechend das Nitrosophenol in der folgenden Weise zu formulieren:

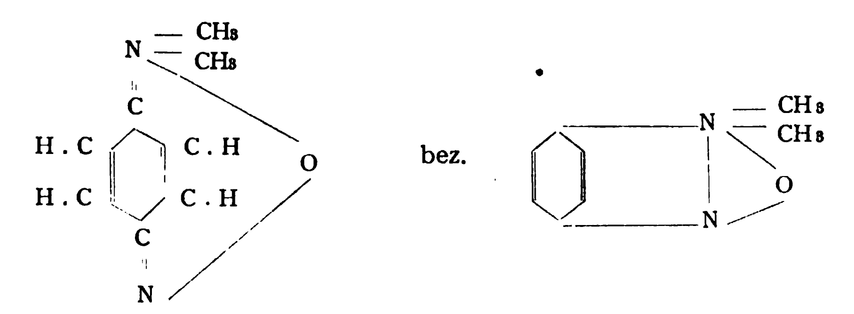
```
         O
         ‖
         C
H . C  /   \  C . H
              ‖
H C    \   /  C . H
         C
         ‖
       N . OH
```

respektive

```
 /\ ———————— O
|  |         |
 \/ ———————— N . OH
```

[1]) Fischer und Hepp. B. B. 20. 1252.
[2]) Goldschmidt. B. 17. 801.

d. h. das Nitrosophenol als Chinonmonoxym zu betrachten. In gleicher Weise kann man dem Nitrosodimethylanilin die folgende Constitutionsformel zuschreiben:



Dieser Betrachtungsweise entsprechend erhielt Goldschmidt[1]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzochinon einen Körper, der sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem von Baeyer und Caro aus Phenol und salpetriger Säure hergestellten p. Nitrosophenol erwies.

Einen treffenden Beweiss für die Richtigkeit der Auffassung der Nitrosophenole u. s. w. als Chinonabkömmlinge liefert das Verhalten der beiden Isomeren, des β-Nitroso-α-Naphtols und des α-Nitroso-β-Naphtols gegen Hydroxylamin.

Goldschmidt[2]) erhielt durch Erhitzen von β-Nitroso-α-Naphtol mit Hydroxylamin in einem zugeschmolzenen Rohr einen Körper der empirischen Formel $C_{10}H_6N_2O$, dessen Bildung der folgenden Gleichung gemäss entsteht.

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} OH \\ NO \end{matrix} \right. + H_2N.OH = 2\,H_2O + C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} O \\ / \quad \backslash \\ N = N \end{matrix} \right.$$

Das α-Nitroso-β-Naphtol unterwarf er nun in gleicher Weise der Einwirkung von Hydroxylamin.

Betrachten wir den Verlauf der Reaktion in beiden Fällen unter Annahme

1. der alten Nitrosonaphtolformeln,
2. der neuen Naphtochinonoxymformeln.

---

[1]) Goldschmidt. B. 17. 801.
[2]) Goldschmidt. B. 17. 801.

1. —NO + $H_2N . OH = 2 H_2O$ + —N

OH O — N

β-Nitroso-*α*-Naphtol.

— OH + $H_2NOH = 2 H_2O$ + — O

NO N == N

α-Nitroso-*β*-Naphtol.

2. = N . OH + $H_2N . OH = 2 H_2O$ + = N

O N — O

= O + $H_2N . OH = 2 H_2O$ + = N

N . OH N — O

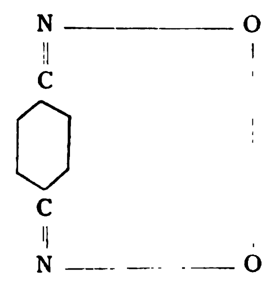
Wie man leicht ersieht, bilden sich:
nach 1 zwei isomere Körper,
nach 2 zwei identische Körper;
und in der Tat fand Goldschmidt, dass beide Produkte identisch waren.

Ebenso verhält es sich mit den aromatischen Dinitrosokohlenwasserstoffen, z. B. mit dem von Nietzki und Kehrmann dargestellten Paradinitrosobenzol[1]) und dem von Mehne erhaltenen Paradinitrosotoluol[2]), deren Eigenschaften mit denjenigen wahrer

---

[1]) B. 20. 615.
[2]) B. 21. 729.

Nitrosokörper nicht übereinstimmen. Diese Körper wurden daher ebenfalls als Chinonabkömmlinge mit der Formel



betrachtet, da sie aus Chinonoxymen durch Oxydation mit alkalischem Ferricyankali entstehen.

Der einfachste wahre Nitrosokörper, das Nitrosobenzol, wurde von Baeyer[1]) im Jahre 1874 zuerst dargestellt. Er erhielt es durch Einwirkung von Nitrosylbromid oder Chlorid auf Quecksilberdiphenyl, gemäss der Gleichung:

$$Hg\,(C_6H_5)_2 + NO.\,Br = C_6H_5NO + Hg\,(C_6H_5)\,Br.$$

Allein die Menge desselben war so gering, dass es aus der angewandten Benzollösung nicht isoliert werden konnte. Einige seiner nächstliegenden Reaktionen wie Geruch, Lösungsfarbe und Verhalten gegen Reduktionsmittel, ebenso wie die Bildung von Azobenzol beim Behandeln mit essigsaurem Anilin lieferten Baeyer aber den Beweis, dass er hier mit dem schon längst gesuchten Nitrosobenzol zu thun hätte.

Im Jahre 1879 erhielt Aronheim[2]) dasselbe Produkt bei der Umsetzung von Zinndiphenyldichlorid mit Natriumnitrit gemäss der Gleichung:

$$Sn\,(C_6H_5)_2\,Cl_2 + N_2O_3 = 2\,C_6H_5NO + SnOCl_2.$$

Aber auch hier war die Ausbeute so gering, dass Aronheim sich mit einer ätherischen Lösung des Nitrosobenzols begnügte.

Die Isolierung dieses interessanten Körpers im festen Zustande gelang erst Bamberger und Storch[3]) im Jahre 1893 anlässlich der Versuche zur Darstellung der Diazobenzolsäure aus Diazobenzolchlorid mittelst Ferricyankalium. Wenn nun eine solche Methode geschaffen war, durch die das Nitrosobenzol in fester Form gewonnen werden konnte, so war sie doch, wegen der sehr geringen Ausbeute für präparative Zwecke ungeeignet.

---

[1]) B. 7. 1638.
[2]) B. 12. 510.
[3]) B. 26. 484.

Auch die Beobachtung desselben Forschers, dass beim Erhitzen von Azoxybenzol das Nitrosobenzol sich bildet[1]), und dass beim Eintragen einer Diazobenzolperbromidlösung in Natronlauge ebenfalls Nitrosobenzol entsteht[2]), konnten in dieser Richtung keinen Fortschritt hervorbringen.

Erst die Entdeckung des β-Phenylhydroxylamins durch Bamberger[3]), und fast gleichzeitig durch Wohl[4]) im Jahre 1894 führte zu einer Methode, mittelst welcher das Nitrosobenzol in beliebigen Mengen gewonnen werden konnte. Durch Oxydation des β-Phenylhydroxylamins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielt es Bamberger[5]) in einer Ausbeute von 90 % neben ganz geringen Mengen von Azobenzol.

Die von ihm für das Nitrosobenzol später entdeckten Bildungsweisen, wie diejenige durch Kochen von Nitrosophenylhydroxylamin, mit Wasser oder Säuren[6]), oder die, an die Baeyer'sche Reaktion erinnernde[7]), durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Quecksilberphenyl sind zwar von theoretischem Interesse, für präparative Zwecke aber neben derjenigen aus Phenylhydroxylamin ohne Bedeutung.

Bei der Reduktion der aromatischen Aldehydonitrokohlenwasserstoffe treten einige ganz interessante Erscheinungen zu Tage. Bei der Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd gelang es Friedländer und Henriques[8]), ein erstes Reduktionsprodukt zu fassen, dem sie den Namen Anthranil beilegten. Es zeigte die Zusammensetzung C_7H_5NO, und die Entdecker schlugen zunächst die Constitutionsformel

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ | \\ CO \end{array} \right.$$

vor.

Später bewogen weitere Untersuchungen Friedländer und Schreiber[9]), das Anthranil als das Anhydrid des o-Hydroxylamino-

---

1) B. 27. 1182.
2) B. 27. 1273.
3) ibidem 1348 u. 1548.
4) ibidem 1432.
5) ibidem 1555.
6) B. 27. 1554.
7) B. 30. 507.
8) B. 15. 2105.
9) B. 28. 1382.

benzaldehyds zu betrachten, und ihm demgemäss die Constitutionsformel

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ | \\ CH \end{array} \right\rangle O$$

zuzulegen, wodurch es dem von Bamberger aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd hergestellten Produkte

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N \text{——} C \,.\, C_6H_5 \\ \qquad\quad \diagdown \diagup \,| \\ \qquad\quad\; O \;\; H \end{array}$$

ähnlich erscheint. Bis jetzt ist es aber nicht gelungen, aus dem o-Nitrobenzaldehyd den entsprechenden Nitrosoaldehyd herzustellen, da das zuerstgebildete o-Hydroxylaminobenzaldehyd sich sofort zu Anthranil anhydrisiert.

Die Leichtigkeit, mit welcher aromatische Hydroxylamine mit Aldehyden condensieren, gemäss der Gleichung:

$$R.\,CHO + \overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{H N}}.\,R' = \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{RC}} \overset{\displaystyle O}{\overset{\diagup \;\; \diagdown}{-}} N.\,R' + H_2O.$$

hat die Isolierung der Hydroxylaminobenzaldehyde zu einer sehr schwierigen Aufgabe gemacht. Durch die elektrolytische Reduktion der p- und m-Nitrobenzaldehyde in conc. Schwefelsäure gelöst, erhielt Gattermann[1]) die entsprechenden N-Formylphenyläther der Nitrobenzaldoxime, die durch Oxydation mit Eisenchlorid in die p- und m-Nitrosobenzaldehyde übergehen.

$$NO_2C_6H_5CH \overset{\displaystyle O}{\overset{\diagup \;\; \diagdown}{\text{——}}} N.\,C_6H_4.\,CHO + O = NO_2C_6H_4CHO + ON.C_6H_4CHO.$$

Durch Reduktion mit Zinkstaub liefern dagegen diese Aldehyde Substanzen unbekannter Konstitution, die ebenfalls durch Oxydation in die Nitrosoaldehyde übergehen.

Bamberger und Friedmann[2]) erhielten durch Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinkstaub in heisser wässriger Lösung ein vom Zinkoxyd abgesaugtes Filtrat, aus welchem sich durch die Einwirkung der Luft eine Substanz ausschied, der sie die empirische Formel $(C_7H_5ON)x$ zuschrieben. Sie war mit Oxy-

---

1) B. 29. 3037.

2) B. 28. 250. Vergl. diese Arbeit.

dationsmitteln leicht in m-Nitrosobenzaldehyd zu überführen. Diese Substanz hat wahrscheinlich die Zusammensetzung[1])

$$O\left\langle\begin{matrix} N - C_6H_4 - CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH - C_6H_4 - N \end{matrix}\right\rangle O$$

ähnlich dem früher erwähnten N-Formylphenyläther der Nitrobenzaldoxime.

Alway und Welsh[2]) erhielten durch Reduktion des p-Nitrobenzaldehyds eine ähnliche Verbindung neben einem oder zwei unlöslichen Condensationsprodukten des p-Hydroxylaminobenzaldehyds und neben dem p-Hydroxylaminobenzaldehyd selbst.

Ich habe mich im Verlaufe der vorliegenden Arbeit nur mit der Untersuchung des m-Nitrosobenzaldehyds selbst beschäftigt und mich zur Herstellung desselben einer Methode bedient, die von einer früher von Horne auf Veranlassung Prof. Bambergers im hiesigen Laboratorium benützten, sehr wenig verschieden ist.

Einwirkung von Natronlauge auf m-Nitrosobenzaldehyd.

Durch die Einwirkung von Natronlauge auf m-Nitrosobenzaldehyd habe ich ausschliesslich Azoxykörper erhalten. Zur Erklärung der Bildung dieser Körper kann man sich nun denken, dass ein Nitrosomolekül zu dem entsprechenden Hydroxylamin reduziert wird.

$$C_6H_4(NO)(CHO) \longrightarrow C_6H_4(NH.OH)(CHO).$$

Jetzt aber befinden sich die Nitroso- und Hydroxylamin-Moleküle neben einander, und es tritt daher die bekannte Con-

---

[1]) Alway und Welsh. Journ. Amer. Chem. Soc. 24. 1055. Nov. 1902

[2]) Alway und Welsh. ibidem. ibidem. 1056. 1057.

densation unter Bildung von Azoxykörpern ein, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO\\ \diagdown NO\end{matrix} + \overset{OHC\diagdown}{HO.\,HNC_6H_4} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO & OHC\diagdown\\ \diagdown \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{N - N} \diagup & \end{matrix}C_6H_4 + H_2O.$$

Die gleichzeitige Oxydation und Reduktion der Aldehydgruppe bei Gegenwart von Alkali unter Bildung der entsprechenden Säuren und Alkohol ist eine wohlbekannte Erscheinung, und es soll hier genügen, nur die dafür geltende Gleichung anzugeben.

$$2\ C_6H_5CHO + H_2O = C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COOH.$$

Über das Verhalten der Nitrosoaldehyde gegen primäre Amine.

Schon Baeyer (1874) fand, dass man beim Erwärmen von Nitrosobenzol mit essigsaurem Anilin Azobenzol erhält. Bamberger[1]) hat diese Reaktion erweitert, indem er durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf verschiedene Amine ein in vielen Fällen ausgezeichnetes Verfahren zur Darstellung von «gemischten Azokörpern» entdeckte, und im Verein mit Bussdorff und Sand eine grosse Anzahl dieser Körper darstellte.

Der Vorgang wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$R'NO + H_2NR^2 = H_2O + R'N = NR^2.$$

Im Falle von Hydroxylamin selbst ein Diazohydrat, welches mit β-Naphtol zusammengebracht, ebenfalls einen Azokörper liefert.

Die Condensation der aromatischen Aldehyde mit primären aromatischen Aminen unter Bildung sog. Anile ist ebenfalls

---

[1]) B. 29. 102. Ferner Bussdorff. Diss. Basel 1896. Ferner Sand, Diss. Zürich 1898.

schon längst bekannt. Die Reaktion verläuft meist ausserordentlich glatt im Sinne der Gleichung:

$$R'CHO + H_2NR^2 = R'CH = NR^2 + H_2O.$$

Die Condensationsprodukte sind gewöhnlich sehr krystallisationsfähig und dienen daher oft zum Nachweis der entsprechenden Basen, bezw. Aldehyde.

Durch Erwärmen mit wässerigen verd. anorganischen Säuren werden sie wieder in ihre Componenten zerlegt, was bei den oben erwähnten Azokörpern nicht der Fall ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde der m-Nitrosobenzaldehyd zur Condensation mit p. Chlor und p. Bromanilin, sowie mit p. Toluidin gebracht.

Einwirkung der Hydrazine auf m-Nitrosobenzaldehyd.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf m-Nitrosobenzaldehyd in neutraler, resp. alkoholischer Lösung habe ich zwei verschiedene Körper: das Phenylhydrazon des m-Azoxybenzaldehyds

O

— N ——— N —

$C_6H_5.HN.N = HC$ $CH = N.NHC_6H_5$

und das Phenylhydrazon des m-Hydroxylaminobenzaldehyds neben Spuren eines durch seine Reaktionen erkennbaren Diazoxyamidokörpers erhalten.

— NH.OH

$CH = N.NHC_6H_5$

Wie von Bamberger[1]) gezeigt wurde, wirkt Nitrosobenzol bei niedriger Temperatur auf Phenylhydrazin ein, unter Bildung von Diazoxyamidobenzol, indem Wasserstoff frei wird, der auf

[1]) B. 29, 102.

weiteres Nitrosobenzol unter Bildung von Phenylhydroxylamin reagiert.

$$C_6H_5NO + H_2N.NH.C_6H_5 = H_2 + C_6H_5\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{N}—N = NC_6H_5$$

$$C_6H_5.NO + H_2 = C_6H_5.NH.OH$$

Die Beobachtungen Fischers und Hepps, dass das Phenylhydrazin in neutraler Lösung lediglich reduzierend wirkt, macht die Bildung eines Azoxy- und Hydroxylaminokörpers aus einer Nitrosoverbindung eine nicht schwer verständliche.

Sand [1]) erhielt ebenfalls durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf o-Bromnitrosobenzol als Hauptprodukt der Reaktion das o-Dibromazoxybenzol neben nur geringen Mengen der betreffenden Diazoxyamidoverbindung und des o-Bromhydroxylamins, beide nur durch ihre Reaktionen nachweisbar.

Die Bildung des p-Nitrophenylhydrazons des m-Azoxybenzaldehyds durch Einwirkung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin auf eine warme alkoholische Lösung des m-Nitrosobenzaldehyds lässt sich unter Annahme der Reduktionsfähigkeit des Hydrazins leicht verstehen. Die Eigenschaft der Hydroxylaminogruppe mit Diazobenzolchlorid unter Bildung einer Diazoxyamidoverbindung leicht zu kondensieren, ist durch die Arbeiten Bambergers [2]) und seiner Schüler [3]) schon längere Zeit bekannt. Die Reaktion verläuft gemäss der Gleichung:

$$R^1N_2Cl + R^2NH.OH = HCl + R^1N_2N(OH)R^2$$

Die Bildung der Carbazoxyverbindungen aus aromatischen Hydroxylaminen und Benzaldehyd ist schon früher erwähnt worden. [4]) Die Bildung solcher Körper diente mir zur Feststellung der Zusammensetzung des oben erwähnten Körpers

NH.OH

(Benzolring, meta-substituiert)

CH = N.NHC$_6$H$_5$

---

[1]) Dissert. Zürich 1898, S. 16.
[2]) B. 29. 104.
[3]) Blaskopf, Dissertation. Basel 1896. Stiegelmann, Dissert. Zürich 1896.
[4]) Seite 14.

Die Bildung eines Nitrosamins aus demselben durch Einwirkung von salpetriger Säure, sowie die eines Diazosalzes (was mittelst β-Naphtols erkannt wurde) bei weiterem Zusatz der Säure ist nach den folgenden Gleichungen leicht ersichtlich:

$$-NH.OH + HNO_2 = N\begin{matrix}<NO\\ \ \ OH\end{matrix} + H_2O$$

$$-N\begin{matrix}<NO\\ \ \ OH\end{matrix} + HNO_2 = -N = N.NO_3 + H_2O$$

Ähnliche Reaktionen hat Bamberger[1]) im Falle von Phenylhydroxylamin selbst gefunden.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf m-Nitrosobenzaldehyd.

Bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf m-Nitrosobenzaldehyd in conc. Salzsäure suspendiert, habe ich als vorwiegendes Produkt den Trichloramidobenzaldehyd erhalten.

Bamberger und seine Schüler[2]) haben öfters die Bildung von Dichloramidoverbindungen bei der Einwirkung von Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen auf aromatische Nitrosokörper beobachtet; dagegen gehört die Bildung von Trichloraminen zu einem der seltenen Fälle.[3])

Devas[4]) erhielt durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf p-Chlorphenylhydroxylamin, neben p-Chlor- und Dichloranilin auch das symmetrische Trichloranilin. Für die Bildung des letzteren sind zwei Erklärungen möglich. In beiden Fällen bildet sich zunächst das hypothetische Chloramin

Cl — C₆H₄ — NH.OH → Cl — C₆H₄ — NH.Cl

---

[1]) B. 27. 1553.
B. 31. 581.

[2]) Busdorff, Diss. Basel 1896.
Szolaiski, Diss. Zürich 1899.

[3]) Szolaiski, Diss. Zürich 1899.

[4]) Devas. Diss. Basel 1900.

1. Nach der einen Anschauung kann man sich nun denken, dass noch ein Molekül Salzsäure zu Chlor oxydiert wird,

$$C_6H_4{<}^{Cl}_{NHCl} + HCl = C_6H_4{<}^{Cl}_{NH_2} + Cl_2$$

welches dann auf ein zweites Molekül des Chloramins unter Bildung eines Dichloramins einwirkt.

$$\text{Cl—}C_6H_4\text{—NHCl} + Cl_2 = \text{Cl—}C_6H_4\text{—}NCl_2 + HCl$$

Das so gebildete Dichloramin lagert sich dann sofort in Trichloranilin um.

Das freie Chlor wirkt auch direkt substituierend auf das nach der ersten Gleichung gebildete p-Chloranilin, und es entsteht ebenfalls Trichloranilin.

2. Es ist aber ebenso denkbar, dass ein Molekül des hypothetischen Chloramins chlorierend auf ein anderes wirkt, unter Bildung von Trichloranilin, während es selbst zu p-Chloranilin reduziert wird.

$$\text{Cl—}C_6H_4\text{—NHCl} + \text{Cl—}C_6H_4\text{—NHCl} = \text{Cl—}C_6H_4\text{—}NH_2 + \text{Cl—}C_6H_4\text{—}NCl_2 \rightarrow (Cl)_3C_6H_2\text{—}NH_2$$

Die Bildung von Trichlor-m-Amidobenzaldehyd aus m-Nitrosobenzaldehyd und Salzsäure ist in gleicher Weise leicht zu erklären. Es bildet sich zunächst durch Anlagerung eines Salzsäuremoleküls eine Exochlorverbindung:

$$\text{NO—}C_6H_4\text{—CHO} \rightarrow N{<}^{OH}_{Cl}\text{—}C_6H_4\text{—CHO}$$

Durch Platzwechsel eines Chloratoms mit einem Wasserstoffatom bildet sich dann der entsprechende halogenisierte Hydroxylaminobenzaldehyd.

$$C_6H_4(CHO)\text{—}N{<}^{OH}_{Cl} \rightarrow Cl\text{-}C_6H_3(CHO)\text{—}N{<}^{OH}_{H}$$

welcher dann, den folgenden Bildern gemäss, in den Trichloramidobenzaldehyd übergeht.

1. $$Cl\text{—}C_6H_3(CHO)\text{—}N{<}^{OH}_{H} \rightarrow Cl\text{—}C_6H_3(CHO)\text{—}NHCl + HCl \rightarrow Cl\text{—}C_6H_3(CHO)\text{—}NH_2 + Cl_2$$

$$Cl\text{—}C_6H_3(CHO)\text{—}NHCl \xrightarrow{Cl_2} Cl\text{—}C_6H_3(CHO)\text{—}NCl_2 \rightarrow Cl_3C_6H(CHO)\text{—}NH_2$$

$$Cl\text{—}C_6H_3(CHO)\text{—}NH_2 \xrightarrow{Cl_2} Cl_3C_6H(CHO)\text{—}NH_2$$

2. Cl—C₆H₃(—NH.OH)(—CHO) $\xrightarrow{HCl}$ Cl—C₆H₃(—NHCl)(—CHO) + ClHN—C₆H₃(—Cl)(—CHO)

↓

Cl—C₆H₃(—NH_2)(—CHO) + Cl—C₆H₃(—NCl_2)(—CHO) ⟶ Cl—C₆H(Cl)(—Cl)(NH_2)(—CHO)

Eine Bildung von Monochloramidobenzaldehyd war jedoch nicht zu konstatieren.

Experimenteller Teil.

Darstellung des m-Nitrosobenzaldehyds.

1. 10 g m-Nitrobenzaldehyd (Kahlbaumsches Präparat) wurden in 150 ccm Äther durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Dazu wurde eine auf 35° C. erwärmte Lösung von 6 gr. Ammoniumchlorid in 400 ccm Wasser zugesetzt. Während die Temperatur innerhalb einer Viertelstunde beständig zwischen 30 und 33° C. gehalten wurde, wurden unter gutem Schütteln 15 gr. Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Man schüttelte 5 Minuten weiter bei derselben Temperatur, setzte hierauf 100 ccm kaltes Wasser hinzu und saugte dann vom gebildeten Zinkoxyd ab. Das Zinkoxyd wurde sehr gut mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat und die Waschwässer dann in eine Lösung von 33 gr. Eisenchlorid in 150 ccm Wasser unter gutem Umrühren sofort eingetragen. Dabei beobachtete man, dass das Filtrat sich immer trübte und einen gelben, zähen Körper abschied, der sich mit Ferrichlorid nicht mehr in m-Nitrosobenzaldehyd überführen liess. Diesem Übelstande wurde, wie später gezeigt werden wird, entsprechend entgegen getreten.

Beim Eintragen des Filtrates in die Ferrichloridlösung wurde diese zunächst grün, und dann schieden sich gelbweisse Flocken aus. Nach einstündigem Stehen unter gleichzeitiger Abkühlung, wurden dieselben abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Gewicht des rohen Produktes = 6,13 gr. Schmp. 98—102° C.

Es wurde dann der Dampfdestillation unterworfen. Die Operation wurde mit kleinen Mengen vollzogen, da scheinbar der unreine m-Nitrosobenzaldehyd sich leicht zersetzt. Der m-Nitrosobenzaldehyd bildet mit dem Dampf eine tiefgrüne Flüssigkeit. Im Kühler setzt sich der feste weisse m-Nitroso-

benzaldehyd sofort ab, und die Operation muss von Zeit zu Zeit unterbrochen werden, um ihn mit einem Glasstabe hinausstossen zu können. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das übergehende Filtrat farblos war, und erst nach einviertelstündigem Stehen wurde der m-Nitrosobenzaldehyd abgesaugt. Man erhält auf diese Weise den m-Nitrosobenzaldehyd in ganz reinem Zustand.

Gewicht des reinen Produktes 4,6 gr. 52,0 % Theorie. Schmelzpunkt = 106,5° C.

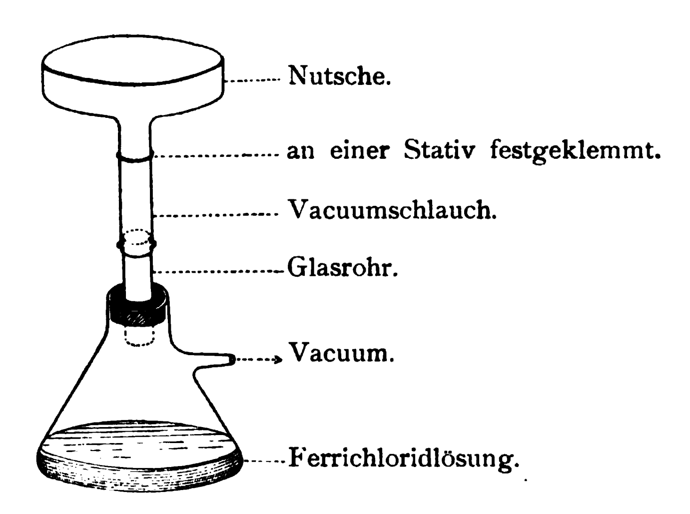
2. In diesem Versuch wurde der m-Nitrobenzaldehyd in verhältnismässig weniger Äther gelöst; die andern Quantitäten blieben im gleichen Verhältnis.

16 gr. m-Nitrobenzaldehyd in 180 ccm Äther.
10 gr. Ammoniumchlorid in 660 ccm Wasser.
24 gr. Zinkstaub.
53 gr. Ferrichlorid in 240 ccm Wasser.
Reduktionstemperatur 30—33° C.
Zeit des Eintragens des Zinkes = 20 Minuten.
» » Nachschüttelns = 5 Minuten.
Gewicht des rohen Produktes = 10,1 gr. Schmelzpunkt = 96—101° C.
Gewicht des reinen Produktes = 6,3 gr. = 44 % Theorie.

3. 19 gr. m-Nitrobenzaldehyd in 280 ccm Äther.
12 gr. Ammoniumchlorid in 600 ccm Wasser.
29 gr. Zinkstaub.
63 gr. Ferrichlorid in 285 ccm Wasser.
Reduktionstemperatur = 30—34° C.
Zeit des Eintragens des Zinkes = 20 Minuten.
» » Nachschüttelns = 5 Minuten.
Gewicht des rohen Produktes = 14,4 gr. Schmp. 97—101° C.
Gewicht des reinen Produktes = 11,2 gr. = 65,8 % Theorie.

Diese Methode eignet sich also am besten zur Herstellung des m-Nitrosobenzaldehyds. Zur möglichsten Vermeidung der oben erwähnten Trübung und Ausscheidung des gelben zähen Körpers, wie es sich in sämtlichen Versuchen wiederholte, wurde zweckmässig eine Vorrichtung getroffen, mittelst welcher man das Filtrat sofort unter gleichzeitigem Schütteln in die Ferri-

chloridlösung filtrieren konnte. Die untenstehende Figur veranschaulicht die von mir getroffene Einrichtung: sie besteht aus einer Nutsche, welche mittelst eines Vacuumschlauches und eines Glasrohres in direkter Verbindung mit der, die Ferrichloridlösung enthaltenden Absaugsflasche steht. Dieser Apparat gestattet das Absaugen des Zinkoxyds und gleichzeitiges Eingiessen, unter Umrühren des Filtrats in die Ferrichloridlösung, wodurch die Bildung der Ausscheidung zum grossen Teil vermieden wurde.



Durch Benutzung dieses Apparates, und Anwendung der in Methode 3 angegebenen Quantitäten, habe ich die Ausbeute an m-Nitrosobenzaldehyd bis auf 73 % gebracht.

Aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert, bildet der m-Nitrosobenzaldehyd feine weisse Nadeln, die grün schmelzen, und deren Lösungen grün sind. Er ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und auch spurenweise mit Eisessig.

Schmp. = 106,5° C (Zincke), Bad vorerwärmt auf 95°.

Anmerkung: Diese Methode zur Herstellung von Arylhydroxylaminen (Reduktion mit Zinkstaub, Salmiak und Wasser bei Gegenwart von Äther) wurde zuerst von Bamberger beim m-Nitrobenzaldehyd angewendet und sie erweist sich besser als die von Alway (Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 1052) beschriebene.

Löslichkeiten.

Alkohol:	in der Wärme leicht; wenig in der Kälte.
Eisessig:	» » » » » » » »
Wasser:	» » » ziemlich leicht, sehr wenig in der Kälte.
Ligroin:	ziemlich schwer in der Hitze; sehr wenig in der Kälte.
Benzol:	leicht löslich in der Wärme; etwas in der Kälte.
Aceton:	leicht löslich in der Wärme; ziemlich leicht in der Kälte.
Äther:	wenig in der Wärme und Kälte.

Versuch zur Darstellung des Hydroxylamins.[1])

2 gr. m-Nitrobenzaldehyd wurden in 150 ccm heissem Wasser gelöst und auf einmal 12 gr. Zinkstaub zugesetzt. Es trat sofort eine heftige Reaktion ein. Es wurde nun unter heftigem Umschütteln 5 Minuten lang mit kleiner Flamme gekocht und dann die graugrüne Masse heiss filtriert. Das Filtrat, anfangs klar und hellgelb, roch deutlich noch nach m-Nitrobenzaldehyd und schied, sowie es mit der Luft in Berührung kam, hellgelbe Flocken aus. Es wurde auch versucht, die Lösung samt Zinkstaub nach der Reaktion ohne Luftzutritt schnell abzukühlen und im Kohlensäurestrom zu filtrieren; das Resultat blieb aber gleich, d. h. die Ausscheidung der gelben Flocken liess sich nicht längere Zeit vermeiden. In das Filtrat wurde nun längere Zeit Luft eingeblasen, die gelben Flocken abgesaugt, gut mit sehr verdünnter Essigsäure gewaschen, dann mit Wasser ausgeschüttelt, um etwa ungelöstes Zinkhydroxyd zu entfernen, dann mit Alkohol und Äther vom m-Nitrobenzaldehyd ausgewaschen und schliesslich im Vacuum getrocknet.

Die hellgelbe Substanz färbt sich an der Luft etwas dunkler, gibt mit Oxydationsmitteln m-Nitrosobenzaldehyd, reduziert aber Fehling'sche anscheinend nicht, sondern gibt damit eine Kupfer-

[1]) Dieser Versuch wurde im Jahre 1895 von Friedmann ausgeführt, vgl. B. B. 28, 250.

verbindung. In allen Lösungsmitteln, selbst heissen, so gut wie unlöslich, bis auf Eisessig, indem sie sehr wenig löslich ist. Beim Kochen mit Benzol steigt der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt. Der Schmelzpunkt liegt ca. bei 217—219° C., wo unter Aufschäumung Zersetzung eintritt. Vorher erweicht die Substanz bei 85—105° C., wird dann aber anscheinend wieder fest. Diese Schmelzpunkte variieren je nach der Darstellung von 210° bis ca. 230°. Von Konstanz kann hier nicht die Rede sein.

			C.	H.	N.
Berechnet	für	$C_7H_7NO_2$	61,31 %	5,11 %	10,22 %
»	»	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	65,62 »	4,69 »	10,94 »
»	»	$C_{14}H_{10}N_2O_2$	70,59 »	4,20 »	11,76 »

Gefunden:	N =	11,35 %	: 10,96 %	: 10,28 %	: 11,17 %	: 12,98 %
		11,48 »	: 11,06 »	: 11,09 »	: 11,01 »	: 11,40 »
	C =	70,38 »	: 70,18 »	: 72,37 »	: 69,53 »	: 67,56 »
	H =	4,92 »	: 4,86 »	: 4,62 »	: 4,58 »	: 4,91 »

Einwirkung von Natronlauge auf m-Nitrosobenzaldehyd.[1]

5 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurden in 50 ccm 95 %-igem Alkohol gelöst und Wasser hinzugefügt, bis beim Kochen gerade alles gelöst blieb. 30 ccm 8 % Natronlauge wurden dann in der Hitze zugegeben. Es entstand dabei sofort ein gelber Niederschlag und die Lösung wurde dunkelrot. Das Ganze wurde dann während 5 Minuten gekocht und hierauf vollständig abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen.

Rückstand A. Er wurde auf Ton getrocknet und betrug 0,8 gr. Schmp. 120° C. Er wurde aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle (die den Körper leicht absorbiert), und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Er wurde so konstant

---

[1]) Dieser Versuch wurde zuerst von Horne (1896) und Friedmann (1896) ausgeführt. Friedmann isolierte und analysierte den m-Azoxybenzaldehyd und erhielt auch eine Säure, «die bei 285° noch nicht schmolz». Er verarbeitete sie nicht weiter. Horne erhielt dagegen nur den m-Azoxybenzaldehyd. (Privatmitteilungen des Herrn Prof. Dr. E. Bamberger).

schmelzend erhalten als schwach strohgelb gefärbte Nadeln, die bei 130,3° C. (Zincke, Bad vorerwärmt auf 120° C.) schmolzen.

Durch Analysen und Schmelzpunktvergleichungen mit dem nach der Methode von Human & Weil (B. 36, 3469—3475) hergestellten m-Azoxybenzaldehyd wurde die Identität der beiden festgestellt.

Mit Phenylhydrazin bildet er einen Hydrazon, der aus Benzol bis zur Schmp.-Konstanz umkrystallisiert, sich als identisch mit dem Hydrazon des nach der Human- und Weil'schen Methode hergestellten m-Azoxybenzaldehyds erweist.

Er löst sich in conc. H_2SO_4 zu einer gelbroten Flüssigkeit auf. Beim Erwärmen wird die Farbe dunkelrot, wahrscheinlich wegen Bildung der m-Benzaldehyd-azo-benzoësäure (Human & Weil, B. 36, 3469—3475). In conc. HNO_3 in der Kälte zu einer schwach gelbgefärbten Flüssigkeit löslich, die beim Erwärmen nicht verändert wird.

Löslichkeiten des m-Azoxybenzaldehyds.

Eisessig:	sehr leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Alkohol:	leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Benzol:	sehr leicht in der Wärme; ziemlich leicht in der Kälte.
Äther:	schwer löslich.
Ligroin:	unlöslich.
Aceton:	spielend leicht in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Wasser:	sehr schwer in Wärme; unlöslich in Kälte.

Analysen des Körpers A. S. P. 130,3° C. im Vacuum Exsiccator getrocknet.

I. Subst. = 0,1091 gr.

CO_2	= 0,2624 gr.	C	= 65,9 %
H_2O	= 0,0432 »	H	= 4,4 »

---

[1]) Alway, Amer. Chem. Journal XXVIII, S. 475—480.

[2]) Human & Weil, B. 36. 3469—3475.

II. Subst. = 0,0758 gr.

CO_2 = 0,1841 gr. C = 66,2 %
H_2O = 0,0282 » H = 4,13 »

III. Subst. = 0,1099 gr.

N = 14,4 ccm T = 20° C B = 727 mm
1 ccm N = 1,0915 mgm. % N = 11,3

Berechnet auf m-Azoxybenzaldehyd.

O
—N—N—
CHO CHO

$C_{14}H_{10}N_2O_3$

C = 66,14
H = 3,9 %
N = 11,02

Wässerig alkoholalkalisches Filtrat vom Rückstand A.

Es wurde dann der grösste Teil des Alkohols abdestilliert und erschöpfend ausgeäthert.

Ätherischer Extrakt B. Dieser gelb gefärbte ätherische Extrakt wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Es blieb zurück 0,45 gr. eines gelbroten zähen halbfesten Öles. Dieses löst sich in heissem Wasser auf, aus dem es sich zuerst als eine milchartige Trübung während des Abkühlens ausscheidet, die bald in schöne, schwach strohgelb gefärbte verfilzte Nädelchen übergeht. Aus Wasser dreimal und sehr wenig Benzol einmal umkrystallisiert, wurde der Körper konstant schmelzend erhalten und bildete dann schwach strohgelb gefärbte, mattglänzende verfilzte Nädelchen, die bei 63° C. (Zincke Bad 50°) schmolzen. Gewicht des reinen Produktes = 0,31 gr.

In conc. H_2SO_4 ist er unter schwachgelber Färbung löslich.

Durch Analysen erwies er sich als *Metaaldehydophenylazoxymetabenzylalkohol.*

O
—N —N
CHO CH_2OH

Löslichkeiten.

Alkohol:	In der Kälte spielend leicht.
Eisessig:	» » » » »
Aceton:	» » » » »
Benzol:	Sehr leicht in der Wärme; leicht in der Kälte.
Äther:	Spielend leicht in der Kälte.
Ligroin:	Kaum löslich.
Wasser:	Sehr schwer in der Wärme; kaum in der Kälte.

Analysen des Körpers S. P. 63° C. im Vacuum Exsiccator getrocknet.

I. Subst. = 0,14533 gr.
CO_2 = 0,3488 gr. C = 65,4 %
H_2O = 0,06337 » H = 4,8 »

II. Subst. = 0,1288 gr.
CO_2 = 0,30887 » C = 65,4 »
H_2O = H =

III. Subst. = 0,15264 gr.
ccm N = 15,82 T = 20° C B = 726mm
1 ccm N = 1,090 mgm. % N = 11,2

Berechnet auf

(Strukturformel: $C_6H_4(CHO)$—N—N—$C_6H_4(CH_2.OH)$ mit O-Brücke zwischen den N-Atomen)

$C_{14}H_{12}N_2O_3$ C = 65,6 %, H = 4,68 %, N = 10,9 %

Oxydation des Metaaldehydophenylazoxymetabenzylalkohols mit alkalischem Kaliumpermanganat.

0,54 gr. Metaaldehydophenylazoxymetabenzylalkohol wurden in 400 ccm heissem Wasser gelöst; die Lösung dann mit 10 ccm doppeltnormaler Natronlauge und dann tropfenweise mit einer heissen Lösung von 0,23 gr. $KMnO_4$ in 75 ccm Wasser versetzt. Die Permanganatlösung wurde sofort entfärbt unter Abscheidung von Braunstein; das Ganze wurde 5 Minuten lang weiter gekocht und heiss filtriert. Das abgekühlte Filtrat wurde dann angesäuert

und der so entstandene fast weisse Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Gewicht 0,58 gr. S. P. = 225—240° C.

Nach 5-maliger Krystallisation aus Eisessig erhielt ich eine reine Säure, die sich durch S. P.-Vergleich als identisch mit der früher durch Einwirkung von Natronlauge auf m-Nitrosobenzaldehyd erhaltenen m-Azoxybenzoësäure erwies.

Gewicht = 0,39 gr. S. P. = bei 300° Zincke ungeschmolzen.

Durch Abdampfen des grössten Teils des Eisessigs und Fällen des Restes mit Wasser erhielt ich eine Säure, die aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei 187° C. schmolz und durch Titrieren mit N_{20} Natronlauge sich als monobasisch erwies. Wegcn Mangel an Substanz wurde sie nicht weiter untersucht.

O
—N—N—

Analyse der Säure aus [Benzolring]—N(O)N—[Benzolring] und $KMnO_4$

CH_2OH CHO

Subst. = 0,1113 gr.

CO_2	= 0,23965 gr.	C = 58,73 %
H_2O	= 0,03925 »	H = 3,91 »

Berechnet auf

O
—N—N—

$C_{14}H_{10}N_2O_5$ [Benzolring]—N(O)N—[Benzolring] C = 58,7 %, H = 3,5 »

COOH COOH

Darstellung des Nitrophenylhydrazons des m-Aldehydophenylazoxymetabenzylalkohols.

O — N—N — CH₂OH CHO

0,4 gr. (Formel: CH_2OH — C_6H_4 — N(O)N — C_6H_4 — CHO) wurden in wenig verdünnter Essigsäure in der Kälte gelöst. Diese Lösung wurde dann in der Wärme mit 0,5 gr. para-Nitrophenylhydrazin in Eisessig gelöst versetzt. Die Lösung wurde sofort trübe und beim Abkühlen schieden sich rote Flocken aus. Diese wurden abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure gewaschen. Ihr Gewicht betrug, nachdem sie auf Ton getrocknet worden waren, 0,51 gr. S. P. = 191° C.

Das Hydrazon wurde dann 3 Mal aus Eisessig und 1 Mal aus Alkohol bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert und so rein erhalten als mattglänzende rote Nädelchen, die bei 211° C. (Zincke, Bad 190°) schmolzen. Gewicht = 0,41 gr.

Analyse des Hydrazons. S. P. = 211° bei 110° C. getrocknet.

Subst. = 0,09844 gr.

CO_2 = 0,2203 gr. C = 61,03 %

H_2O = 0,04305 » H = 4,8 »

Berechnet auf

$C_{20}H_{17}N_5O_4$ — N—N — (O) — CH₂OH — CH = N . NH . C_6H_4 . NO_2

C = 61,18 %
H = 4,35 %

Eigenschaften des Hydrazons.

Die alkoholische Lösung

verd. NaOH: gibt mit verdünnter NaOH eine tiefviolette Färbung, die beim Ansäuern verschwindet, unter Abscheidung des unveränderten Hydrazons.

conc. H_2SO_4: er löst sich in conc. H_2SO_4 zu einer dunkelroten Lösung auf.

conc. HCl: er ist in conc. HCl unlöslich.

Löslichkeit des Hydrazons.

Eisessig:	sehr leicht in der Wärme, wenig in der Kälte.
Alkohol:	» » » » » ziemlich in der Kälte.
Benzol:	kaum in der Wärme.
Chloroform:	» » » »
Pyridin:	glatt löslich in der Kälte.
Aceton:	spielend leicht in Wärme, sehr leicht in der Kälte.
Wasser:	unlöslich.

Alkalischwässerige Schicht von B.

Diese dunkelrot gefärbte Lösung wurde dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es entstand dabei ein chokoladebraun gefärbter Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt, sehr gut mit warmem Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Er betrug 3,4 gr. S.P. = 280—285° C. unter Zersetzung. Nach wiederholten Krystallisationen aus Eisessig und Alkohol wurde er konstantschmelzend erhalten und bildete dann ein fast weisses, scheinbar amorphes Pulver, das bei 300° noch nicht schmolz.

Durch Vergleichung der S.P. und der Löslichkeiten dieses Körpers mit der aus Metaazoxybenzaldehyd durch Oxydation mit soda-alkalischem Kaliumpermanganat erhaltenen Metaazoxybenzoësäure (Human & Weil, B. 36, 3469—3475) wurde es festgestellt, dass die beiden Körper identisch sind.

Löslichkeiten.

Alkohol:	sehr schwer in der Hitze; sehr wenig in der Kälte.
Eisessig:	sehr schwer in der Hitze; sehr wenig in der Kälte.
Nitrobenzol:	ziemlich leicht in der Wärme, wenig in der Kälte.
Amylalkohol:	sehr schwer in der Hitze; sehr wenig in der Kälte.
Xylol:	unlöslich.
Wasser:	»

Analysen der Säure. Bei 100° C. getrocknet.

I. Subst.: = 0,1051 gr.

CO_2 = 0,2258 gr. C = 58,5 %
H_2O = 0,0364 « H = 3,8 »

II. Subst. = 0,1136 gr.

CO_2 = 0,2427 gr. C = 58,3 %
H_2O = 0,0379 » H = 3,7 »

III. Subst. = 0,1336 gr.

ccm N = 12,3. T = 21° C B = 723 m. m.
1 ccm N = 1,08 mgm. % N = 9,9.

Berechnet auf

O
N—N
COOH COOH

$C_{14}H_{10}N_2O_5$

C = 58,7 }
H = 3,5 } %
N = 9,8 }

Darstellung des m-Benzaldoximazo-β-Naphtols.[1]

1 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurde in 40 ccm 95 %igem Alkohol gelöst, so dass beim Abkühlen alles in Lösung blieb und die Lösung dann auf + 5° C. abgekühlt. Dazu wurde dann die berechnete Menge β-Naphtol (1,26 gr.) in möglichst wenig Alkohol gelöst zugegeben. Es wurden nun 1,10 gr. salzsaures Hydroxylamin und 0,8 gr. wasserfreies Natriumcarbonat in wenig Wasser gelöst zutropfen gelassen. Die grüne Farbe der Nitrosolösung schlug dabei allmählich in eine rote um, und nach einiger Zeit schieden sich rote Flocken aus. Man liess 2 Stunden stehen und saugte dann vom ausgeschiedenen roten Farbstoff ab.

Auf Thon getrocknet betrug er 1,34 gr. S. P. = 189° C. Durch sorgfältigen Zusatz von Wasser zum hellroten Filtrat gewinnt man etwas mehr Farbstoff neben Harz.

---

[1]) Wurde zuerst von Friedmann 1895 ausgeführt. Auf Wunsch des Herrn Prof. Dr. Bamberger wurde sie zur Kontrolle von mir neuerdings wiederholt.

Der Körper wurde dann zweimal aus Alkohol und einmal aus Eisessig bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert und so rein erhalten als rote, mattglänzende Nädelchen, die bei 199,5° C. (Zincke, Bad 190°) schmolzen.

Gewicht des reinen Körpers = 1,23 gr.

Die Analysen und seine Eigenschaften kennzeichnen ihn als m-Benzaldoximazo-β-Naphtol.

OH

—N=N—

CH=N.OH

In Alkalien ist er löslich unter Bildung karminroter Lösungen.

In conc. H_2SO_4 löst er sich unter tiefroter Färbung auf.

In conc. HCl ist er löslich unter Bildung einer karminroten Lösung.

Löslichkeiten.

Eisessig:	leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Alkohol:	ziemlich schwer in der Wärme; wenig in der Kälte.
Benzol:	» leicht in der Wärme; etwas in der Kälte.
Aceton:	sehr leicht in Wärme und Kälte.
Ligroin:	ziemlich schwer in der Hitze; sehr wenig in der Kälte.
Chloroform:	ziemlich leicht in der Wärme; etwas in der Kälte.

Analysen des Körpers. S. P. 199,5° C. bei 100° getrocknet.

I. Subst. = 0,1174 gr.

CO_2 = 0,30161 gr. C = 70,07 %

H_2O = 0,04945 » H = 4,68 »

II. Subst. = 0,11519 gr.

ccm N = 15,45 T = 19° C B = 726 mm

1 ccm N = 1,095 mgm. % N = 14,7.

Berechnet auf

$C_{17}N_3H_{13}O_2$

OH

—N=N—

CH=N.OH

$$\left.\begin{array}{l} C = 70{,}10 \\ H = 4{,}47 \\ N = 14{,}43 \end{array}\right\} \%$$

Spaltung des m-Benzaldoximazo-β-Naphtols mittelst conc. Salzsäure.

0,3 gr. reines m-Benzaldoximazo-β-Naphtols wurden mit 20 ccm reiner conc. Salzsäure übergossen. Es löste sich sofort auf unter Bildung einer dunkel karminroten Lösung. Diese wurde nun über freier Flamme gelinde gekocht. Die Farbe der Lösung wird dabei allmählich heller, und nach 2 oder 3 Minuten beginnt ein rosaroter Körper sich auszuscheiden. Die Lösung wurde dann abgekühlt, mit vielem Wasser versetzt und der Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gew. 0,25 gr. S. P. = 154° C.

Zweimal aus Alkohol und einmal aus Ligroin bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert, wurde er rein erhalten als rosarote Kryställchen mit einem grüngelben Reflex, die bei 157° (Zincke, Bad 140°) schmelzen. Gew. = 0,21 gr.

Durch Analyse wurde er bestimmt als m-Benzaldehydazo-β-Naphtol.

Conc. H_2SO_4 löst ihn unter claretroter Färbung auf. In conc. HCL ist er unlöslich.

In verd. Alkalien ist er löslich unter roter Färbung, aber schwerer als das Oxim.

Er bildet scheinbar ein Hydrazon mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung.

Löslichkeiten.

Alkohol:	ziemlich leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Eisessig:	spielend leicht in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Ligroin:	ziemlich schwer in der Hitze; sehr schwer in der Kälte.
Chloroform:	spielend leicht in der Kälte.
Benzol:	» » » » »
Aceton:	sehr leicht in der Wärme; leicht in der Kälte.
Petroläther:	ziemlich schwer in der Wärme; wenig in der Kälte.
Äther:	ziemlich leicht in Wärme und Kälte.
Wasser:	unlöslich.

Analyse des Körpers S. P. 157° bei 100° C. getrocknet.

Subst. = 0,1175 gr.

CO_2 = 0,3170 gr. C = 73,51 %

H_2O = 0,0465 » H = 4,40 %

Berechnet auf

$C_{17}H_{12}N_2O_2$

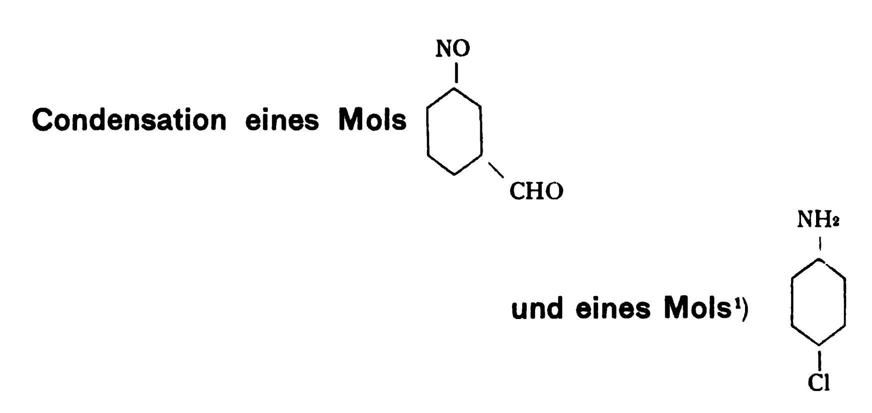
OH

—N=N—

CHO

C = 73,91 %

H = 4,35 %



2 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und dann, als die Lösung noch lauwarm war, 1,8 gr. para Chloranilin in Form von Pulver allmählich eingetragen. Die grüne Farbe der Nitrosolösung verschwand dabei und ging allmählich in eine gelbbraune über. Die Lösung wurde nun 10 Minuten lang auf freier Flamme gelinde gekocht, wobei sie eine dunkelbraune Farbe annahm, und dann gut abgekühlt. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Kryställchen aus. Diese wurden abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gewicht = 3,07 gr. S. P. = 105—107° C.

Aus den Mutterlaugen erhält man mehr desselben Produktes beim Abdunsten eines Teils des Eisessigs und abermaligen Abkühlen.

Aus Eisessig und Alkohol bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert, wurde der Körper rein erhalten als braungelbe, atlasglänzende Nädelchen, die bei 132,9° (Zincke, Bad 120°) schmolzen. Gewicht des reinen Produktes = 2,44 gr.

Spuren des Dikondenzationsproduktes wurden aus den Mutterlaugen erhalten, was nur durch S. P.-Vergleichung nachgewiesen werden konnte.

---

[1]) Zuerst von Horne 1896 ausgeführt aber nicht veröffentlicht; auf Wunsch des Hrn. Prof. Dr. Bamberger von mir wiederholt und vollständig bestätigt.

Durch Analyse zeigte sich das Hauptprodukt als p-*Chlor-phenylazometabenzaldehyd.*

$C_6H_4(CHO)\,N = N.C_6H_4Cl$

In conc. H_2SO_4 ist er löslich unter gelber Färbung.
In verd. Säuren und Alkalien ist er unlöslich.
Chlor-Bestimmung des Körpers F. P. 132,9° (Vac. Exsicc. getrocknet).

Subst. = 0,1872 gr.

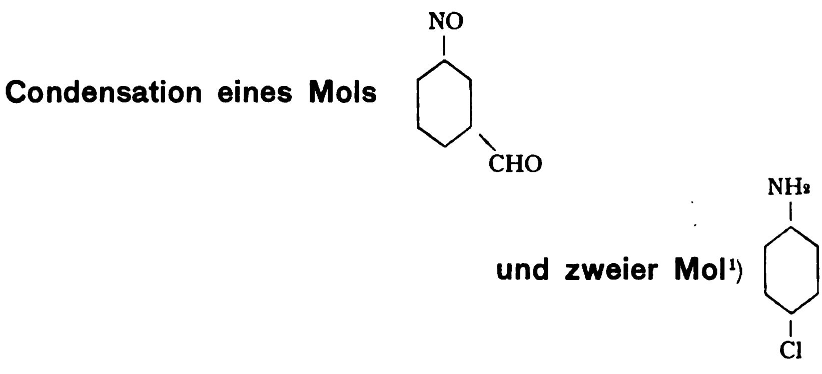
Gooch Tiegel	=	21,00947 gr.
» +AgCl	=	21,12046 »
AgCl	=	0,11099 gr.
Cl	=	0,027362 gr.
% Cl	=	14,6

Berechnet auf

$C_6H_4(CHO)-N = N-C_6H_4Cl$ Cl = 14,5%

Löslichkeiten des Körpers F. P = 132,9° C.

Eisessig: leicht in der Hitze; etwas in der Kälte.
Alkohol: ziemlich leicht in der Hitze; wenig in der Kälte.
Benzol: glatt löslich in der Kälte.
Ligroin: leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Aceton: glatt löslich in der Kälte.
Wasser: unlöslich.
Chloroform: glatt löslich in der Kälte.
Petroläther: sehr leicht löslich in der Wärme; leicht in der Kälte.



1,6 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurden in 60 ccm Eisessig gelöst, dann, als die Lösung noch warm war, 2,9 gr. p-Chloranilin in Form von Pulver allmählich eingetragen. Die grüne Farbe der Nitrosolösung verschwand dabei allmählich und ging in eine gelblichbraune über. Die Lösung wurde nun 10 Minuten lang auf freier Flamme gelinde gekocht und dann gut abgekühlt. Beim Abkühlen schieden sich orangegelbe Kryställchen aus. Diese wurden abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und auf Thon getrocknet. Gewicht = 3,95 gr. S. P. = 136° C.

Sie wurden sodann aus Eisessig und Alkohol bis zur S. P-Konstanz umkrystallisiert und so rein erhalten als gelbrote glasglänzende Blätter, die bei 139,4° (Zincke, Bad 125°) schmolzen.

Gewicht des reinen Produktes = 3,24 gr.

Durch Analyse wurde der Körper bestimmt als *p-Chlorphenylazometabenzylidenparachloranilin.*

In conc. H_2SO_4 löst er sich mit gelber Farbe auf.

In verd. Säuren und Alkalien ist er unlöslich.

Chlor Bestimmung des Körpers F. P. 139,4° (Vac. Exsiccat. getrocknet).

Substanz = 0,13635 gr.

Gooch Tiegel	=	21,60523 gr.
+ AgCl	=	21,71695 »
AgCl	=	0,11172 gr.
% Cl	=	20,27

[1]) Siehe Fussnote [1]) Seite 38.

Berechnet auf

$N = N . C_6H_4Cl$

(Benzolring)

$CH = N . C_6H_4Cl$

$Cl = 20{,}06\%$

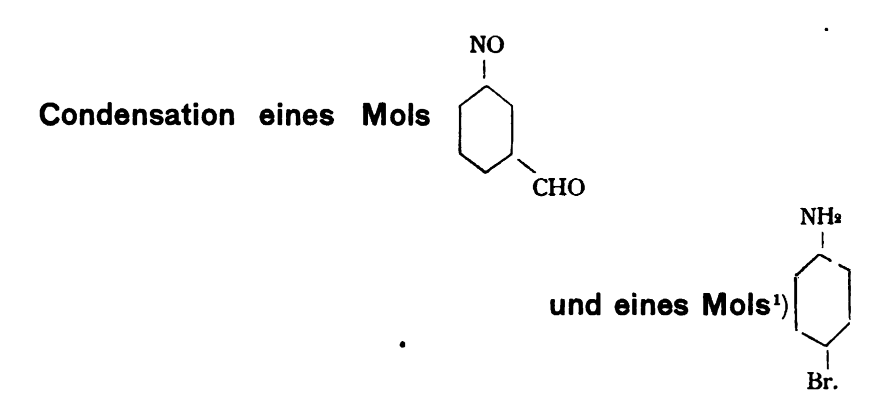
Löslichkeiten des Körpers F. P. = 189,4° C.

Alkohol: ziemlich schwer in der Hitze; wenig in der Kälte.
Eisessig: ziemlich leicht in der Hitze; wenig in der Kälte.
Benzol: glatt löslich in der Kälte.
Ligroin: leicht in der Hitze; etwas in der Kälte.
Aceton: sehr leicht in der Hitze; ziemlich leicht in der Kälte.
Wasser: unlöslich.

Überführung von $N = NC_6H_4Cl$ / $CH = NC_6H_4Cl$ *in* $N = N . C_6H_4Cl.$ / CHO

0,17 gr. des Dichlorderivates wurden in 12 ccm Eisessig gelöst und dann mit 10 ccm verd. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde während einer Viertelstunde gekocht und dann abgekühlt. Es schieden sich dabei gelbe Nadeln aus, die nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig als Monochlorderivat-S. P. 132,9° C. identifiziert wurden.

Das Filtrat wurde dann sauer ausgeäthert, alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Diese letzte ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, lieferte beim Abdestillieren des Äthers einen festen weissen Körper, der nach einmaliger Krystallisation aus Ligroin durch Schmelzpunktvergleich mit einem Typ sich als p-Chloranilin — S. P. 70° C — zeigte.



3 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurden in 75 ccm Eisessig gelöst, und als die Lösung noch warm war, wurden 3,8 gr. p-Bromanilin in Form von Pulver eingetragen. Die grüne Farbe der Nitrosolösung verschwand dabei allmählich und ging schliesslich von gelbgrüner in eine dunkelbraune über. Nach weiterem Erwärmen auf freier Flamme während 10 Minuten wurde die Lösung abgekühlt. Dabei schieden sich braungelbe Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gewicht = 6,01 gr. S. P. = 133,5° C.

Nach einigen Krystallisationen aus Alkohol und Eisessig wurde der Körper konstant schmelzend erhalten als grosse, dunkelbraune, glasglänzende Nadeln, die bei 139,2° C. (Zincke, Bad 125°) schmolzen.

In conc. H_2SO_4 löst er sich mit gelbroter Farbe auf.

In verd. Säuren und Alkalien ist er unlöslich.

Durch Analyse erwies er sich als das Monobromcondensationsprodukt oder das p-*Bromphenylazometabenzaldehyd.*

$N = N . C_6H_4Br$

CHO

Siehe Fussnote, S. 38.

Löslichkeiten.

Alkohol:	ziemlich leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Eisessig:	sehr leicht in der Wärme; etwas in der Kälte.
Aceton:	sehr leicht in Wärme und Kälte.
Benzol:	sehr leicht in Wärme; leicht in der Kälte.
Ligroin:	ziemlich leicht in Wärme und Kälte.
Wasser:	unlöslich.

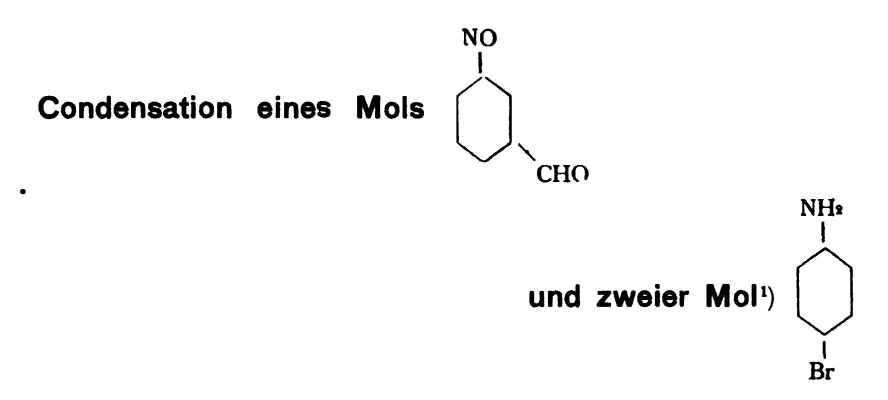
Brom-Bestimmung des Körpers. S. P. 139,2° C. bei 100° C. getrocknet.

Subst. = 0,13455 gr.

Gooch Tiegel = 21,1175 gr.
+ Ag Br = 21,2051 »
Ag Br = 0,0876 gr.
% Br = 27,7

Berechnet auf

$C_6H_4(CHO)-N=N\,C_6H_4Br$ Br = 27,68 %



1,08 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurden in 45 ccm Eisessig gelöst, und als die Lösung noch warm war, 2,8 gr. p-Bromanilin in Form von Pulver in kleinen Portionen eingetragen. Die grüne Farbe der Nitrosolösung ging dabei in eine dunkelbraune über. Nach weiterem Erwärmen während 10 Minuten wurde die Lösung abgekühlt. Es schieden sich hierbei rötlichgelbe Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gewicht = 3,32 gr. S. P. = 143° C.

Sie wurden dann aus Eisessig und Alkohol bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert und so rein erhalten als orangerote glasglänzende Nadeln, die bei 148,6° (Zincke, Bad 130°) schmolzen.

Gewicht = 2,81 gr.

Durch Analyse erwies sich der Körper als Parabrompheny-lazometabenzylidenparabromanilin

$N=N.C_6H_4Br$

$CH=NC_6H_4Br$

In conc. H_2SO_4 löst er sich unter gelbroter Färbung auf. In verd. Säuren und Alkalien ist er unlöslich.

---

[1]) Siehe Fussnote, S. 38.

Löslichkeiten.

Alkohol: schwer in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.
Eisessig: sehr leicht in der Wärme; etwas in der Kälte.
Aceton: sehr leicht in der Wärme; ziemlich leicht in der Kälte.
Benzol: sehr leicht in der Wärme; leicht in der Kälte.
Ligroin: ziemlich leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Wasser: unlöslich.

Das Dibromkondensationsprodukt lässt sich ebenso wie das Dichlorkondensationsprodukt durch Kochen der Eisessiglösung mit verdünnter Schwefelsäure in das Monokondensationsprodukt und p-Bromanilin zerlegen.

Brom-Bestimmung des Körpers. S. P. (148,6°) (Vac. Exsicc. getrocknet).

Subst. = 0,1487 gr.

Gooch Tiegel = 21,7155 gr.
» + Ag Br = 21,84145 »
Ag Br = 0,12595 gr.
Br = 0,05307
% Br = 35,7

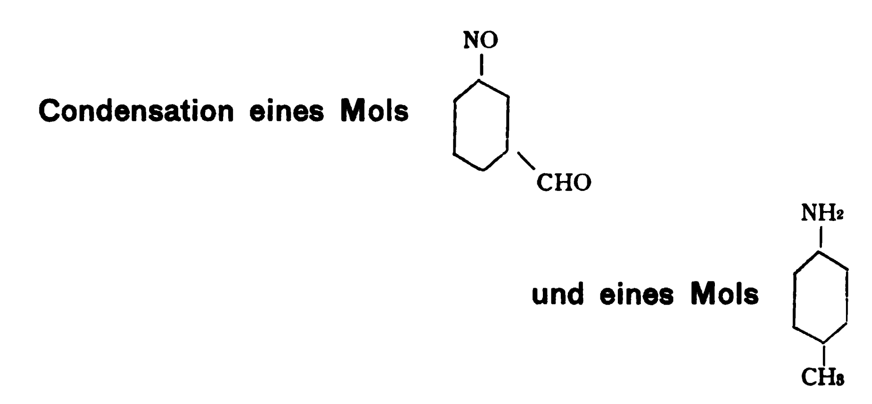
Berechnet auf

$C_{19}N_3H_{13}Br_2$

$N = NC_6HBr$

$CH = NC_6H_4Br$

Br = 36,0 %



2gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und zu der heissen Lösung 1,6 gr. p-Toluidin in Pulverform in kleinen Portionen eingetragen. Beim Eintragen des p-Toluidins verschwindet die grüne Farbe der Nitrosolösung und macht einer gelbgrünen und schliesslich dunkelbraunroten Platz. Die Lösung wurde nun 5 Minuten lang weiter gekocht und dann stehen gelassen. Beim Abkühlen schieden sich braungelbe Kryställchen aus. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gewicht 2,39 gr. S. P. = 98—100° C.

Aus dem dunkelroten Filtrat gewinnt man noch mehr, aber unreineres Condensationsprodukt durch teilweises Abdestillieren des Eisessigs und nochmaliges Abkühlen. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde dann mehrmals aus Alkohol und verd. Essigsäure bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert. So rein erhalten, bildet er braungelbe, atlasglänzende Blättchen, die bei 102° (Z.-Bad 90°) schmelzen.

Gewicht = 1,87 gr.

Durch Analyse wurde der Körper als das Monocondensationsprodukt *Paramethylphenylazometabenzaldehyd* erkannt.

Er ist in conc. H_2SO_4 löslich unter gelber Färbung. In verd. Säuren und Alkalien ist er unlöslich.

Analyse des Condensationsproduktes S. P. 102° (Vacuum Exsiccator getrocknet).

Subst. = 0,12744 gr.
ccm N = 15,2 T = 25° C B = 724 mm
1 ccm N = 1,058 mgm
% N 12,62

Berechnet auf

$N = NC_6H_4CH_3$

CHO

$C_{14}N_2H_{12}O$

N = 12,5 %

Löslichkeiten des Condensationsproduktes S. P. 102° C.

Alkohol:	sehr leicht in der Wärme; ziemlich leicht in der Kälte.
Eisessig:	glattlöslich in der Wärme; ziemlich leicht in der Kälte.
Benzol:	glattlöslich in der Kälte.
Aceton:	» » » »
Ligroin:	glattlöslich in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Petroläther:	leicht löslich in der Wärme; ziemlich leicht in der Kälte.
Chloroform:	glattlöslich in der Kälte.
Wasser:	unlöslich.

Condensation eines Mols NO, CHO **und zweier Mol** NH_2, CH_3

1 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und zu der heissen Lösung 1,6 gr. p-Toluidin in Form von Pulver in kleinen Portionen eingetragen. Dabei verschwand die grüne Farbe der Nitrosolösung und ging zunächst in eine gelb-

grüne und schliesslich in eine dunkelrote über. Die Lösung wurde nun 10 Minuten lang gelinde gekocht und dann stehen gelassen. Beim Abkühlen schieden sich gelbbraune Krystalle ab. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und auf Thon getrocknet. Sie betrugen dann 1,78 gr. S. P. = 104° C. Aus Alkohol fünfmal und aus verd. Essigsäure einmal umkrystallisiert, wurde der Körper konstantschmelzend erhalten. Er bildete nun bräunlichgelbe glasglänzende Blättchen, die bei 122° C. (Zincke, Bad 110°) schmolzen.

Gewicht des reinen Produktes 1,28 gr.

In conc. H_2SO_4 löst er sich unter gelber Färbung.

In verdünnten Säuren und Alkalien ist er unlöslich.

Durch Analysen erwies er sich als p-*Methylphenylazometabenzylidenparatoluidin.*

$$C_6H_4 \begin{cases} -N=NC_6H_4CH_3 \\ -CH=NC_6H_4CH_3 \end{cases}$$

Analysen des Condensationsproduktes S. P. 122° (Vacuum Exsicc. getrocknet).

I. Subst. = 0,12886 gr.

CO_2 = 0,37985 gr. C = 80,39 %
H_2O = 0,07363 » H = 6,35 »

II. Subst. = 0,13148 gr.

ccm N = 16,5 B = 726 mm T = 23° C.
1 ccm N = 1,073 mgm. % N = 13,46

Berechnet auf

$$C_6H_4 \begin{cases} -N=NC_6H_4CH_3 \\ -CH=NC_6H_4CH_3 \end{cases} \quad C_{21}H_{19}N_3 \quad \left.\begin{aligned} C &= 80,51 \\ H &= 6,07 \\ N &= 13,42 \end{aligned}\right\} \%$$

Löslichkeiten des Condensationsproduktes S. P. 122°.

Alkohol:	sehr leicht in der Wärme; etwas in der Kälte.
Eisessig:	spielend leicht in der Kälte.
Aceton:	» » » » »
Benzol:	» » » » »
Äther:	» » » » »
Ligroin:	spielend leicht in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Petroläther:	spielend leicht in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Chloroform:	spielend leicht in der Kälte.

NO

Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin auf

CHO

1 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurde in 80 ccm 95% Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung dann eine warme Lösung von 2,27 gr. p-Nitrophenylhydrazin in überschüssiger verd. Salzsäure zutropfen gelassen. Beim Eintragen der Hydrazinlösung verschwand die grüne Farbe der Nitrosolösung und machte einer gelben Platz. Bald darauf fing ein gelber Niederschlag an sich auszuscheiden, der allmählich braun wurde. Nachdem alle Hydrazinlösung eingetragen worden war, wurde das Ganze 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann abgekühlt. Der braunrote Niederschlag wurde jetzt abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gewicht = 2,71 gr. S. P. 256° C.

Zwecks Reinigung wurde er mehrmals aus Pyridin und dreimal aus Nitrobenzol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Aus Pyridin kommt er erst nach einiger Zeit heraus, und dann zunächst als eine gelbe Trübung, die allmählich fest wird, so dass der Körper sich abfiltrieren lässt. Aus Nitrobenzol scheidet er sich beim Abkühlen sofort als hellrote, mikroskopisch kleine Nadeln aus. So wurde er zur Analyse umkrystallisiert, abgesaugt und das Nitrobenzol mit Äther weggewaschen.

Gewicht des reinen Produktes = 1,24 gr. Schmp. = 294⁰ (Zincke, Bad 275⁰).

Durch Analysen wurde er bestimmt als das Nitrophenylhydrazon des m-Azoxybenzaldehyds.

Eigenschaften.

I. Löslich in der Kälte in conc. H_2SO_4 zu einer gelbroten Lösung.

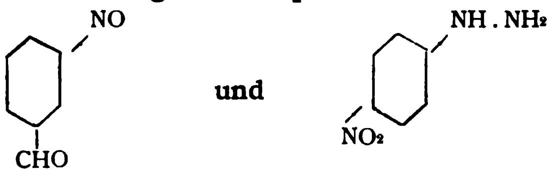
II. Weder in der Kälte noch in der Hitze in conc. Salzsäure löslich.

III. Die gelbe Pyridin'sche Lösung gibt mit Natronlauge eine tiefviolette Färbung, die unter Abscheidung des unveränderten Körpers beim Ansäuern verschwindet.

Löslichkeiten.

Pyridin:	ziemlich leicht beim Kochen; wenig in der Kälte.
Nitrobenzol:	ziemlich leicht in der Hitze; sehr wenig in der Kälte.
Aceton:	sehr schwer in der Hitze; kaum in der Kälte.

Verbrennung des Körpers S. P. 294⁰ aus



I. Subst. = 0,09441 gr.
ccm N = 18,8. T = 23⁰ C. B = 726 mm
1 ccm N = 1,073 mgm
⁰/₀ N = 21,37

II. Subst. = 0,08171 gr.
ccm N = 16,3. T = 25⁰ C. B = 726 mm
1 ccm N = 1,062 mgm
⁰/₀ N = 21,19

III. Subst. = 0,09786 gr.
ccm N = 19,9. T = 25⁰ C. B = 724 mm
1 ccm N = 1,058 mgm
⁰/₀ N = 21,52.

IV. Subst. = 0,18362 gr.

CO_2 = 0,39747 gr. C = 59,05 %
H_2O = 0,06486 » H = 3,92 »

V. Subst. = 0,07808 gr.

CO_2 = 0,1688 gr. C = 59,00 %
H_2O = 0,028895 gr. H = 4,11 »

IV. Subst. = 0,10238 gr.

CO_2 = 0,22221 gr. C = 59,20 %
H_2O = 0,03901 » H = 4,23 »

Berechnet auf

O

— N —— N —

$O_2NH_4C_6HN.N = HC$ $CH = N.NHC_6H_4NO_2$

$C_{26}H_{20}N_8O_5$

C = 59,54		
H = 3,82	%	
N = 21,37		

Einwirkung von Phenylhydrazin auf m-Nitrosobenzaldehyd.

8 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurden in 400 ccm 95 % Alkohol gelöst und die Lösung bis auf + 15° C. abgekühlt. Es wurde nun eine Lösung von 9,65 gr. Phenylhydrazin in 30 ccm Alkohol während 10 Minuten unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Beim Eintragen dieser Lösung verschwand zunächst die grüne Farbe der Nitrosolösung und machte einer gelbgrünen Platz. Die Farbe setzte sich dann bei weiterem Zusetzen in eine gelbbraune, und nachdem ungefähr 2/3 der Phenylhydrazinlösung eingetragen worden waren, in eine gelbrote um und blieb dann bis zu Ende des Eintragens unverändert. Beim Eintragen der Phenylhydrazinlösung wurde eine kleine aber deutliche Gasentwicklung merkbar, und die Temperatur stieg bis auf 17° C. Das Ganze wurde 3½ Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die Farbe sich nicht veränderte, und dann mit Wasser versetzt. Es entstand sofort eine gelbe milchartige Trübung, die bald unter Abscheidung eines gelben festen Körpers

wieder verschwand. Man versetzte mit Wasser, bis eine dauernde, deutlich gelbe Trübung entstand (ungefähr 300 ccm), und liess dann eine halbe Stunde stehen. Es wurde hierauf vom ausgeschiedenen, orangerot gefärbten Körper abgesaugt.

Rückstand A.

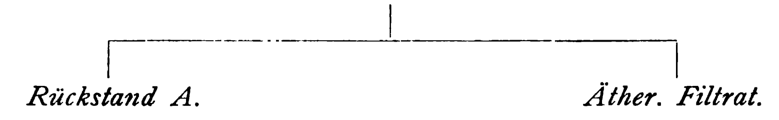
Gewicht = 5,2 gr.; er fängt bei 102° C. zu erweichen an und schmilzt unter Aufschäumung bei 132—140° C.

Filtrat von A.

Es war hellgelb gefärbt; wurde mit mehr Wasser sorgfältig versetzt. Es entstand wieder eine Trübung, die nach kurzer Zeit in ein braunrotes, klebriges Harz überging. Man versetzte so lange mit Wasser, bis ein fast weisser Körper gerade anfing sich auszuscheiden. Die Lösung wurde dann vom Harze abgegossen und so lange mit Wasser versetzt, bis nichts mehr ausfiel. Man liess eine Stunde stehen und saugte dann den hellgelb gefärbten Niederschlag ab. Auf Thon getrocknet, betrug er 7,3 gr. Er sintert bei 78° C. und schmilzt unter Aufschäumung bei 90—93°. *Rückstand B.*

Reinigung des Körpers A.

Zum Zwecke der Reinigung wurde er mit siedendem Äther ausgezogen und heiss filtriert.



Rückstand A. *Äther. Filtrat.*

Rückstand A.

Er war gelbgrün gefärbt und schmolz bei 185° C.; aus Benzol viermal und aus Alkohol einmal umkrystallisiert, wurde er konstantschmelzend erhalten als orangerote Nädelchen, die bei 199° C. (Z. Bad 185°) schmolzen. Gewicht = 3,81 gr.

Durch Vergleichen der S. P. und Löslichkeiten mit einem Typ[1]) wurde er erkannt als das *Phenylhydrazon des m-Azoxybenzaldehyds.*

---

[1]) Alway, Amer. Chem. Journal, XXVIII. Nr. 6.

Äther. Filtrat.

Eine dunkelbraune Lösung. Beim Verdunsten oder bei der Fällung mit Petroläther lieferte sie ein schmutzigbraunes Harz (Gewicht = 1,08 gr.) das nicht weiter untersucht wurde.

Löslichkeiten des Phenylhydrazons des m-Azoxybenzaldehyds.

Benzol:	ziemlich leicht in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.
Alkohol:	ziemlich schwer in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.
Eisessig:	ziemlich leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Aceton:	glatt löslich in der Kälte.
Chloroform:	glatt löslich in der Kälte.
Pyridin:	glatt löslich in der Kälte.

Es soll erwähnt werden, dass der unreine Körper A die von Busdörff (Diss. Basel 1896) und Blaskopf (Diss. Basel 1896) für Körper des Typus RN = N . N . (OH) R' beschriebenen Reactionen (nämlich mit $FeCl_3$ und mit α-Naphtylamin) in geringem Maasse zeigte, Eigenschaften, die dem mit Äther gereinigten Produkt A nicht zukommen.

Analyse des Körpers A. S. P. 199° C. bei 110° C. getrocknet.

Subst. = 0,1177 gr.

ccm N = 20,4. T = 16,5° C. B = 729 mm.

1 ccm N = 1,116 mgm.

% N = 19,36.

Berechnet auf

Phenylhydrazon von m-Azoxybenzaldehyd N = 19,35 %

Reinigung des Rückstandes B.

Er wurde behufs Reinigung in kaltem Äther gelöst. Die braunrote Lösung wurde dann fraktionsweise mit Petroläther gefällt. Zunächst entstand eine gelbe Trübung, die bald in ein gelbbraunes Harz überging. Die jetzt nur schwach gelb gefärbte Lösung wurde davon abgegossen und mit mehr Petroläther versetzt. (Die Fällung muss sorgfältigst ausgeführt werden, um den Punkt gerade treffen zu können, bei welchem der feste, fast

weisse Körper anfängt, sich auszuscheiden). Es fiel dabei ein schwachgelber, fast farbloser Körper nieder. Man versetzte so lange mit Petroläther, bis nichts mehr ausfiel, und saugte dann vom Niederschlag ab.

Körper B_1, Gewicht = 6,01 gr. S. P. 118° unter Aufschäumung. Er wurde jetzt aus Benzol bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert. Es zeigte sich am vorteilhaftesten, das Benzol erst bis zum Sieden zu erhitzen, einen kleinen Überschuss an Substanz zuzugeben, kurze Zeit (1—2 Minuten) zu kochen, schnell abzusaugen und das Filtrat sofort abzukühlen.

So behandelt krystallisiert er in kleine, schwachgelb gefärbte, matte Krystallkörnchen, die unter Aufschäumung bei 123° (Z. Bad 108°) schmelzen.

Gewicht des reinen Produktes = 5,03 gr.

Zur Prüfung auf S. P.-Konstanz wurde eine kleine Probe aus *ganz reinem* Chloroform umkrystallisiert. Im Grossen lässt er sich nicht gut aus demselben umkrystallisieren. Er ersetzt sich nämlich sehr leicht dabei unter Bildung einer dunkelgrünen Lösung, wahrscheinlich von vorhandener Salzsäure herrührend.

Eigenschaften.

1. Eine alkoholische Lösung reduziert Silbernitratlösung sofort in der Kälte.
2. Eine alkoholische Lösung reduziert Fehling'sche Lösung schwach in der Kälte, vollkommen beim Erwärmen.
3. Eine alkoholische Lösung mit 1 Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt: zunächst entsteht eine schwachgelbe Färbung, die an der Oberfläche der Flüssigkeit erst in Rot, dann in Olivegrün übergeht, welche Färbung beim Schütteln verschwindet, um gleich wieder zu erscheinen, bis schliesslich ein gelbbrauner Niederschlag sich bildet (Luftoxydation).
4. Er löst sich in der Kälte in conc. HCl zu einer braunroten Flüssigkeit auf. Beim Erwärmen geht die Farbe allmählich in eine gelbgrüne über, und beim Abkühlen scheidet sich ein olivegrün gefärbter Körper aus.

5. Eine alkoholische Lösung mit einem Tropfen $FeCl_3$ versetzt: es entsteht eine schwachrote Färbung, und bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ scheidet sich ein gelber flockiger Körper aus.
6. Eine alkoholische Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt bleibt klar. Diese Lösung mit Natriumnitrit versetzt, gibt zunächst eine gelbe Färbung. Die Lösung wird jetzt in zwei Teile geteilt:
   a) mit mehr Natriumnitrit versetzt, verschwindet die Trübung; die Lösung wird klar und lässt sich dann mit β-Napthol kuppeln (Vergl. theoret. Teil S. 19).
   b) wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde viermal mit Wasser gewaschen und dann mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das die für Nitrosamine charakteristische Liebermann'sche Reaktion zeigte.
7. Conc. H_2SO_4 löst den Körper unter gelbgrüner Färbung auf.
8. Mit verdünnter H Cl erwärmt, bildet sich ein braunschwarzes Harz: die Lösung alkalisiert gab deutlich den Geruch von $C_6H_5NH . NH_2$, welches mit Dampf überdestilliert mittelst Fehling'scher Lösung nachgewiesen werden konnte.

Löslichkeiten.

Alkohol: glatt löslich in der Kälte.
Äther: » » » » »
Aceton: » » » » »
Eisessig: » » » » »
Ethyl Acetat: » » » » »
Tetrachlorkohlenstoff: ziemlich schwer in der Wärme, sehr wenig in der Kälte.
Wasser: unlöslich in der Kälte; zersetzt sich beim Kochen.
Benzol: ziemlich leicht in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.
Chloroform: ziemlich leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Petroläther: unlöslich.

Verbrennungen des Körpers B_1.

I. Subst. = 0,12538 gr.
CO_2 = 0,31459 gr. C = 68,43 %
H_2O = 0,06887 » H = 6,10 »

II. Subst. = 0,1186 gr.
CO_2 = 0,2971 gr. C = 68,32 %
H_2O = 0,06396 » H = 5,99 »

III. Subst. = 0,13158 gr.
CO_2 = 0,3302 gr. C = 68,44 %

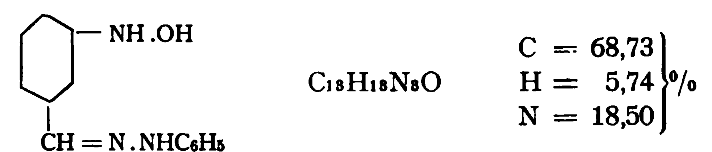
IV. Subst. = 0,1308 gr.
CO_2 = 0,3299 gr. C = 68,78 %
H_2O = 0,06737 » H = 5,73 »

V. Subst. = 0,13122 gr.
ccm N = 21,3. T = 15° C. B = 725 mm.
1 ccm N = 1,13 mgm. % N = 18,34.

VI. Subst. = 0,10505 gr.
ccm N = 17,5. T = 17° C. B = 735 mm.
1 ccm N = 1,12 mgm. N = 18,5 %.

VII. Subst. = 0,1317 gr.
ccm N = 18,4. T = 15,5° C. B = 727 mm.
1 ccm N = 1,118 mgm. % N = 18,39.

Berechnet auf



$C_{13}H_{13}N_3O$

C = 68,73 %
H = 5,74 %
N = 18,50 %

Condensation des Körpers B_1 mit Benzaldehyd.

0,5 gr. des reinen Körpers B wurden in wenig kaltem Alkohol gelöst und Wasser zugespritzt, bis gerade eine Trübung entstand. Diese schwach gelb gefärbte Lösung wurde dann unter fortwährendem Umrühren in eine kalte Lösung von 0,28 gr. (Überschuss) Benzaldehyd in 3 ccm Alkohol eingetragen. Die Farbe wird dabei grünlichgelb. Die Lösung wurde dann 3 Min. lang gelinde gekocht und abkühlen gelassen. Nach kurzer Zeit

fingen prachtvolle kanariengelbe Blättchen an sich auszuscheiden. Nachdem die Lösung kalt geworden war, saugte man von den Blättchen ab. Diese wurden zunächst mit verdünntem Alkohol, dann mit verdünnter Natronlauge und schliesslich mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gewicht = 0,68 gr. S. P. 152° C.

Aus Alkohol zweimal und Benzol einmal bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert, wurden sie rein erhalten als prächtige kanariengelbe, glasglänzende Blättchen, die bei 159° C. (Z. Bad 145°) schmolzen.

Gewicht = 0,52 gr.

Conc. H_2SO_4 lösen sie in der Kälte auf unter Bildung einer grünblauen Lösung. Beim Verdünnen derselben mit Wasser verschwindet diese Farbe, und die Lösung wird farblos.

Conc. HCl löst sie in der Kälte auf unter Bildung einer gelben Lösung.

In verdünnten Alkalien sind sie unlöslich.

Löslichkeiten.

Alkohol:	ziemlich leicht in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.
Eisessig:	spielend leicht in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Benzol:	spielend leicht in der Wärme; ziemlich leicht in der Kälte.
Aceton:	sehr leicht in der Wärme; leicht in der Kälte.
Chloroform:	spielend leicht in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Ligroin:	ziemlich schwer in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.

Verbrennung des Condensationsproduktes mit Benzaldehyd.

I. Subst. = 0,07334 gr.

ccm N = 9,3 T = 17° C. B = 722 mm.

1 ccm N = 1,093 mgm.

N = 13,85 %.

II. Subst. = 0,11803 gr.

CO_2 = 0,32804 gr. C = 75,80 %.
H_2O = 0,06098 » H = 5,74 »

Berechnet auf

$C_6H_4(CH{=}N.NHC_6H_5)$—N—CH.C_6H_5 (N und CH über O verbunden)

$C_{20}H_{17}N_3O$ C = 76,19; H = 5,40; N = 13,33 %

Condensation des Körpers B_1 mit Diazobenzolchlorid.

0,5 gr. des reinen Körpers B_1 wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und die Lösung dann auf + 2° abgekühlt.

0,21 gr. Anilin wurden dann in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,152 gr. Natrium Nitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. (Man sorgte dafür, dass am Ende ein kleiner Überschuss Anilin noch vorhanden war, da Hydroxylamine bekanntlich gegen HNO_2 unbeständig sind). Man kühlte dann die Diazolösung auf 0° C. und liess sie langsam in die erste Lösung einfliessen. Es schied sich dabei ein grüngefärbter Körper aus. Dieser wurde sofort abgesaugt, sehr gut mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gewicht = 0,72 gr. S. P. = 156° C.

Er wurde dann dreimal aus Alkohol und einmal aus Benzol bis zur S. P.-Konstanz umkrystallisiert. Er stellt dann sehr kleine, gelbe, mattglänzende Nadeln dar, die bei 162° schmelzen (Z. Bad 145°). Gewicht des reinen Produktes = 0,57 gr.

Die alkoholische Lösung mit $FeCl_3$ gibt eine typische grünblaue Farbe.

Löst sich in conc. H_2SO_4 unter Bildung einer grünblauen Lösung; beim Verdünnen verschwindet die Farbe und die Lösung bleibt klar. In conc. Salzsäure unlöslich.

Eine alkoholische Kupferacetatlösung zu einer verdünnten alkoholischen Lösung der Substanz zugegeben, erzeugt fast momentan die Bildung eines schmutziggrauen Niederschlags — wahrscheinlich das Kupfersalz.

Löslichkeiten.

Alkohol:	ziemlich schwer in der Wärme; wenig in der Kälte.
Eisessig:	glattlöslich in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Chloroform:	spielend leicht in der Wärme; wenig in der Kälte.
Aceton:	spielend leicht in Wärme und Kälte.
Wasser:	unlöslich.
Benzol:	spielend leicht in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.

Verbrennung des Condensationsproduktes mit Diazobenzolchlorid.

Subst. 0,10432 gr.
ccm N = 20,1. T = 19° C; B = 725 mm.
1 ccm N = 1,095 mgm.
% N = 21,09.

Subst. = 0,112957 gr.
CO_2 = 0,28546 gr. C = 68,92 %
H_2O = 0,05115 » H = 5,03 »

Berechnet auf

C_6H_4 — N(OH) . N = NC_6H_5
CH = N . NHC_6H_5

$C_{19}H_{17}N_5O$ C = 68,89, H = 5,13, N = 21,12 %

Einwirkung von conc. Salzsäure auf m-Nitrosobenzaldehyd.

10 gr. m-Nitrosobenzaldehyd wurden mit 550 ccm reiner conc. Salzsäure in einer Literflasche übergossen. Man leitete dann während 4½ Stunden einen fortwährenden Strom trockenes HCl Gas unter Wasserkühlung ein. Der Nitrosoaldehyd ging nach und nach in Lösung, unter Bildung einer zunächst gelb- und später dunkelrot gefärbten Lösung. Das Ganze wurde vier Tage lang in einer gut verschlossenen Flasche stehen gelassen. Es blieb immer noch alles in Lösung und die Farbe dunkelrot. Das Ganze wurde nun langsam unter Umrühren in Eiswasser gegossen, wobei die Temperatur nicht + 10° C. überstieg. Man

versetzte so lange mit eiskaltem Wasser, bis nichts mehr niedergeschlagen wurde, liess 2 Stunden lang stehen und saugte dann vom ausgeschiedenen zimmtfarbenen Niederschlag ab.

Rückstand A.

Dieser wurde auf Thon getrocknet und betrug dann 8,20 gr. S. P. = 108—110° C.

Er wurde dreimal aus sehr wenig Alkohol und zweimal aus Petrol-Äther bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert und so rein erhalten als fast weisse, lange, flache, mattglänzende Nadeln, die bei 123° C. (Zincke, Bad 108°) schmolzen.

Gewicht = 5,94 gr.

Nach den Analysen und Eigenschaften wurde er gekennzeichnet als ein Trichloramidobenzaldehyd wahrscheinlich der Zusammensetzung

Cl, NH_2, Cl, Cl, CHO

(vergl. theoret. Teil S. 21).

Eigenschaften.

1. Er ist löslich in der Kälte in conc. HCl, fällt aber beim Verdünnen unverändert wieder aus.
2. In Alkalien ist er unlöslich.
3. Er lässt sich mittelst conc. HCl und $NaNO_2$ diazotieren und hierauf sowohl mit β- als α-Naphtol kuppeln. Die so gebildeten, baksteinrot gefärbten Kuppelungsprodukte sind aber unbeständig und zersetzen sich nach einigen Sekunden.

Analyse des Körpers A. S. P. 122° (Vac. Exsicc. getrocknet).

I. *Chlor-Bestimmung.*

Subst. = 0,14954 gr.

Gooch Tiegel = 15,20833 gr.

\+ AgCl = 15,49463 »

AgCl = 0,2863 » °/o Cl = 47,36.

Berechnet auf Trichloramidobenzaldehyd

$C_7H_4Cl_3 . NO$ $Cl = 47{,}44\,\%$

II. *Stickstoff-Bestimmung.*

Subst. = 0,17194 gr.

ccm N = 10,3. T = 23° C. B = 726 mm.

1 ccm N = 1,073 mgm.

% N = 6,42.

Berechnet auf

$C_7H_4Cl_3ON$ $N = 6{,}24\,\%$.

Löslichkeiten des Trichloramidobenzaldehyds.

Alkohol:	spielend leicht in der Wärme; ziemlich leicht in der Kälte.
Eisessig:	spielend leicht in Wärme und Kälte.
Benzol:	spielend leicht in der Kälte.
Chloroform:	» » » » »
Petroläther:	ziemlich leicht in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.
Äther:	sehr leicht in der Wärme; leicht in der Kälte.
Ligroin:	sehr leicht in der Wärme; sehr wenig in der Kälte.
Wasser:	sehr schwer in der Wärme; gar nicht in der Kälte.
Aceton:	spielend leicht in der Kälte.

Darstellung des Paranitrophenylhydrazons des Trichloramidobenzaldehyds.

0,5 gr. des Trichloramidobenzaldehyds wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und in der Wärme zu dieser Lösung 0,351 gr. p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig gelöst, hinzugegeben. Es entstand sofort ein orangegelber Niederschlag. Das Ganze wurde dann 2 Minuten lang gekocht, abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und auf Thon getrocknet. Er betrug dann 0,81 gr.

Sintert über 210°, schmilzt bei 245°.

Er wurde dreimal aus Eisessig und einmal aus Alkohol bis zur Schmelzpunktkonstanz umkrystallisiert und bildete dann rotbraune, matte Nadeln, die bei 251° (Z. Bad 230°) schmolzen. Gewicht = 0,602 gr.

Die alkoholische Lösung gibt mit NaOH eine tiefviolette Färbung.

Conc. H_2SO_4 löst ihn auf unter Bildung einer gelbroten Lösung.

Conc. HCl löst ihn schwer unter Bildung einer schwachgelben Lösung.

Löslichkeiten.

Alkohol:	sehr leicht in der Hitze; ziemlich leicht in der Kälte.
Benzol:	sehr schwer in der Hitze; kaum in der Kälte.
Eisessig:	ziemlich leicht in der Hitze; wenig in der Kälte.
Aceton:	glatt löslich in der Wärme; sehr leicht in der Kälte.
Chloroform:	sehr wenig in der Wärme; kaum in der Kälte.
Pyridin:	glatt löslich in der Kälte.

Verbrennung des Paranitrophenylhydrazons des Trichloramidobenzaldehyds.

Subst. = 0,10976 gr.

ccm N = 16,3. T = 25° C. B = 726 mm.

1 ccm N = 1,062 mgm.

% N = 15,78.

Berechnet auf

$$Cl_3-C_6-CH=N.NHC_6H_4NO_2$$
$$\underset{H}{|}$$

N = 15,56 %.

Darstellung des Oxims des Trichloramidobenzaldehyds.

0,5 gr. Trichloramidobenzaldehyd wurden in wenig Alkohol gelöst, und zu der kalten Lösung eine Lösung von 0,2 gr. $NH_2OH.HCl$ und 0,307 gr. Na_2CO_3 in wenig Wasser langsam zutropfen gelassen. Die Lösung blieb dabei klar; doch schied sich beim Zusatz von Wasser ein ganz weisser flockiger Körper aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet.

Gewicht = 0,59 gr. S. P. = 194,5°.